



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STRUKTURA A VLASTNOSTI FYZIKÁLNĚ PĚNĚNÝCH
POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ**

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PHYSICALLY FOAMED POLYMER NANOCOMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Simona Kotoučková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1333/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Simona Kotoučková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Lepcio, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Struktura a vlastnosti fyzikálně pěněných polymerních nanokompozitů

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše problematiky fyzikálního pění polymerů a polymerních nanokompozitů, optimalizace postupu přípravy nanokompozitní pěny, charakterizace struktury a měření vybraných vlastností vzniklých nanokompozitních pěn, popis vlivu podmínek přípravy na strukturu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Simona Kotoučková
student(ka)

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá fyzikálně pěněnými polymerními nanokompozity. Teoretická část práce pojednává o různých možnostech příprav polymerních pěn. Další důležitou problematikou, na níž se teoretická část zaměřuje, je schopnost řízení prostorové organizace nanočástic v polymerní matici. Pro experimentální část práce byl použit polymethylmethakrylát (PMMA) jako modelový systém, přičemž se předpokládá, že ze získaných závěrů bude možné vycházet při výzkumu komplikovanějších systémů s širším potenciálem praktického využití, jako je například polypropylen impakt-kopolymer (ICPP). Experimentální část se zaměřuje na optimalizaci postupu přípravy nanokompozitní pěny. Předmětem optimalizace je stanovení vhodné saturační doby, kdy za daného tlaku dojde k dosažení maximální saturace oxidem uhličitým. Vliv nanočástic na průběh saturace a pění byl zkoumán porovnáním nanokompozitů s přípravou čistých polymerních pěn. U připravených vzorků pěn byla vyhodnocena tvarová stálost během pění a rozměrová stabilita po vypění při zvýšené teplotě. Byl vyhodnocen vliv nanočástic na výslednou strukturu porézního materiálu. Tento vliv byl prokázán přípravou a vyhodnocením pořízených SEM snímků vzorku laminární struktury obsahující kompozitní a čistě polymerní vrstvu.

ABSTRACT

This work deals with physically foamed polymer nanocomposites. The theoretical part of the thesis deals with various possibilities of preparation of polymer foams. Another important problematics on which the theoretical part focuses is the ability to control the spatial organization of nanoparticles in a polymer matrix. For the experimental part, polymethyl methacrylate (PMMA) was used as a model system, and it is assumed that it will be possible to based on the obtained conclusions on research in more complicated systems with a wider practical application potential such as polypropylene impact-copolymer (ICPP). The experimental part focuses on optimalization of the process of preparing nanocomposite foam. The object of optimization is to determine the appropriate saturation time when maximum carbon dioxide saturation is achieved under a given pressure. The effect of nanoparticles on the process of saturation and foaming was analyzed by comparing nanocomposites with the preparation of pure polymer foams. On the prepared foam samples, the shape stability during foaming and the dimensional stability after foaming at elevated temperature were evaluated. The effect of nanoparticles on the resulting structure of porous material was evaluated. This effect was demonstrated by the preparation and evaluation of acquired SEM images of a laminar structure sample containing a composite and a pure polymer layer.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nanokompozitní pěny, polymerní pěny, PMMA, fyzikální pění, oxid uhličitý

KEYWORDS

Nanocomposite foams, polymer foams, PMMA, physical foaming, carbon dioxide

KOTOUČKOVÁ, Simona. *Struktura a vlastnosti fyzikálně pěněných polymerních nanokompozitů*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116140>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Lepcio.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce Ing. Petrovi Lepciovi, Ph.D. za pomoc při vypracování této práce, za cenné rady, trpělivost a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Františkovi Ondreášovi, Ph.D. za vytvoření SEM snímků pro analýzu struktury.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Polymerní pěny.....	8
2.1.1	Klasifikace polymerních pěn.....	8
2.1.2	Vlastnosti.....	9
2.1.3	Příprava polymerních pěn	10
2.1.4	Proces pěnění.....	11
2.2	Polymerní nanokompozity.....	12
2.2.1	Matrice	13
2.2.2	Vyztužující komponenta	15
2.2.3	Vláknové polymerní kompozity.....	15
2.2.4	Částicové polymerní kompozity.....	15
2.2.5	Uspořádání nanočástic.....	15
2.3	Nanokompozitní pěny.....	17
2.3.1	Morfologie a vlastnosti.....	17
3	Experimentální část	19
3.1	Materiály.....	19
3.1.1	PMMA.....	19
3.1.2	Kompozit.....	19
3.2	Příprava vzorků.....	19
3.3	Použité metody	21
3.3.1	Pyknometrické stanovení hustoty.....	21
3.3.2	Stanovení tvarové stálosti během pěnění	21
3.3.3	Stanovení rozměrové stability po vypěnění	21
3.3.4	Analýza distribuce velikostí buněk	22
3.3.5	Příprava laminátu	22
4	Výsledky a diskuze.....	24
4.1	Příprava vzorků.....	24
4.1.1	Nanokompozitní pěny	24
4.1.2	Polymerní pěny	25
4.2	Charakterizace vzorků	26
4.2.1	Stanovení hustoty	26

4.2.2	Tvarová stálost během pění	27
4.2.3	Rozměrová stabilita po vypění	30
4.3	Distribuce velikostí buněk	33
4.4	Příprava laminátu	35
5	Závěr	37
6	Seznam použité literatury	38
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	40
8	Seznam příloh	41
9	Přílohy	42

1 ÚVOD

Kompozity jsou heterogenní systémy složené ze dvou či více složek (fází). Jednotlivé složky se odlišují chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Vyztužující komponenta dosahuje lepších mechanických vlastností než matrice a má za úlohu její zpevnění. Mezi hlavní přednosti kompozitních materiálů patří nízká měrná hmotnost, vysoký specifický modul pružnosti, vysoká specifická pevnost, vysoká odolnost vůči dynamickému namáhání, vysoká tvarová komplexnost, dobré tepelné a elektrické izolační vlastnosti. Nevýhodami jsou nízká odolnost vůči vyšším teplotám, zhoršená detekce skrytých vad, omezené způsoby recyklace a také vysoká cena. U polymerních kompozitů je významné spojení snadné tvarovatelnosti polymeru s pevností a tuhostí vyztužující komponenty [1], [2], [3].

Polymerní nanokompozity nalézají velkého zájmu nejen v průmyslu, ale i v akademickém prostředí. Je to především díky jejich vynikajícím mechanickým vlastnostem jako pružnost a pevnost. Těchto vlastností je dosaženo díky velkému poměru povrchu k objemu nanoaditiv v porovnání s mikroaditivu a makroaditivu a z toho plynoucího vlivu povrchových interakcí mezi nanoaditivem a polymerní maticí. Mezi další vynikající vlastnosti některých polymerních nanokompozitů patří retardace hoření, odolnost proti poškrábání a opotřebení, dále optické, magnetické a elektrické vlastnosti [4].

Polymerní nanokompozity jsou velmi perspektivní v oblasti lehčených funkčních materiálů. Zásadním problémem v technologii polymerních nanokompozitů je prostorová organizace nanočástic. Proto je velmi důležitým faktorem pro využití jejich potenciálu schopnost řídit disperzi nanočástic během přípravy těchto materiálů [5].

Struktura pěn může být tvořena póry v rozsahu mikrometrů nebo nanometrů v závislosti na typu přípravy, použitém materiálu a podmínkách syntézy pěny. Obecně mají pěny skvělé tepelné izolační vlastnosti, nízkou hmotnost a mohou vykazovat odlišnou mechanickou pevnost. Jsou široce využívány v různých aplikacích, např. jako membrány v separačních procesech, jako elektrické a tepelné izolátory, obalový materiál [6].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní pěny

Lehčené polymerní hmoty obsahují póry různých velikostí a tvarů, které snižují hustotu původního nelehčeného materiálu. Tuhou pěnu lze definovat jako systém vzduchových bublin obklopených pevnou maticí. Do skupiny pevných pěn patří polymerní pěny. Polymerní pěny obsahují dvě nebo více fází: pevnou polymerní matici (kontinuální fáze) a dispergované bubliny (plynná fáze). Obecně je taková struktura vyrobena zavedením nadouvadla do polymerní matrice. Do polymerní matrice lze přidávat různé typy částic, např. nukleační činidla [7], [8], [9].

Polymerní pěny mají mnoho výhod ve srovnání s nepěněnými polymery jako vysoký poměr pevnosti k hmotnosti, vynikající izolační vlastnosti, dobrou tepelnou stabilitu. Díky těmto vlastnostem lze pěny využívat k různým průmyslovým aplikacím, např. v obalových materiálech, automobilových součástech nebo sportovním vybavení. Široká oblast aplikací polymerních pěn dále zahrnuje tepelné výměníky, filtry, izolátory nebo tlumiče hluku. V polymerních pěnách se mohou vyskytovat různé formy buněk, buňky otevřené (čelní stěny buněk jsou propojené) nebo uzavřené (čelní stěny buněk jsou pokryté deskami či membránami a jsou zcela obklopené maticí) [8], [9], [10].

Mnoho polymerů je ve formě pěn využíváno pro různé aplikace. Chování pěny závisí na vlastnostech polymeru, ze kterého je pěna vyrobena. Téměř všechny termoplasty lze zpěňovat, ale komerčně důležité pěny jsou založeny především na PE, PP, PS a PVC [11].

2.1.1 Klasifikace polymerních pěn

Polymerní pěny lze charakterizovat hustotou, velikostí buněk a tloušťkou stěny. Obecná klasifikace pěn je založena na rozdílné hustotě a velikosti buněk. Dle těchto parametrů jsou pěny rozděleny do čtyř hlavních skupin a to konvenční, jemně celulární, mikrocelulární a nanocelulární [9], [12].

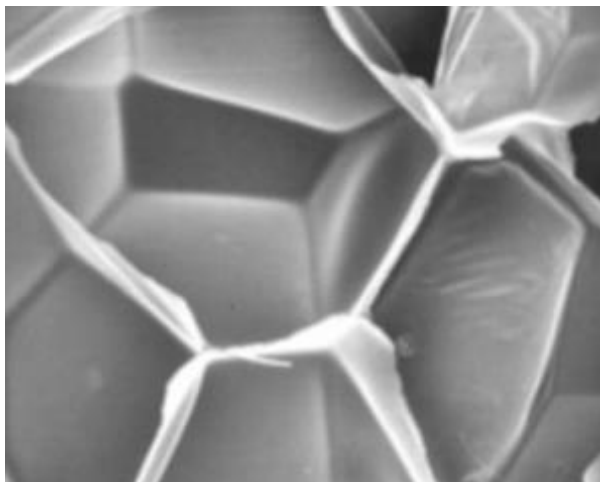
Tab. 1: Klasifikace polymerních pěn [9]

Typ pěny	Velikost buněk (μm)	Hustota buněk (buňky/ cm^3)
Konvenční	větší než 300	menší než 10^6
Jemně celulární	10–300	10^6 – 10^9
Mikrocelulární	0,1–10	10^9 – 10^{15}
Nanocelulární	menší než 0,1	větší než 10^{15}

Na základě typu buňky jsou pěny klasifikovány do dvou hlavních skupin:

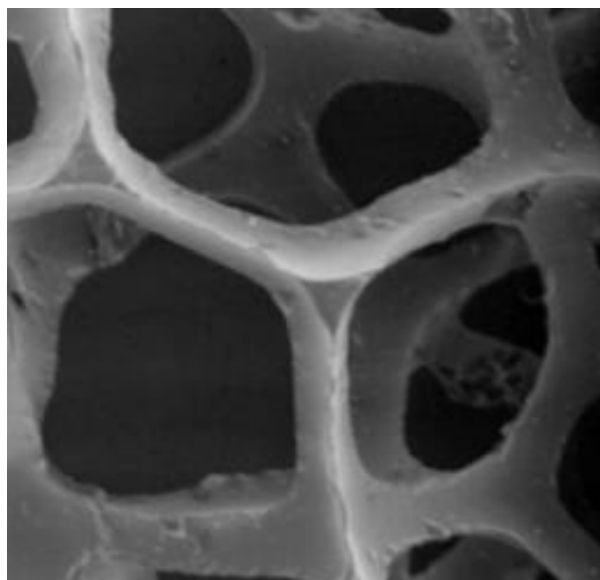
- pěny s uzavřenými buňkami,
- pěny s otevřenými buňkami.

V pěnovém materiálu s uzavřenými buňkami je každá buňka obklopena spojenými plochami. Zatímco pěny s otevřenými buňkami jsou obvykle flexibilní, pěny s uzavřenými buňkami jsou obecně tužší [9], [11].



Obr. 1: Uzavřené buňky polymerních pěn [11]

Morfologie otevřených buněk se skládá z oddílů (pórů, bublin), které jsou navzájem propojené, což dělá materiál měkčí. U pěn s otevřenými buňkami může vzduch volně procházet mezi buňkami. Pěny s otevřenými buňkami jsou obvykle pružné [6], [11], [12].



Obr. 2: Otevřené buňky polymerních pěn [11]

2.1.2 Vlastnosti

Vlastnosti polymerních pěn závisí nejen na vlastnostech polymeru, ale také na morfologii pěny. Makroskopické vlastnosti pěny, jako je tepelná vodivost, propustnost, pružnost nebo absorpce zvuku jsou výrazně ovlivněny mikrostrukturou. Mikrostruktura je rozhodující pro optimalizaci pěny pro dané aplikace. Porézní mikrostruktura je široce využívána pro snížení hmotnosti různých materiálů [8], [10], [12].

Mechanické vlastnosti polymerních pěn jsou ovlivněny především dvěma parametry, a to hustotou a morfologií buněk. Relativní hustota pěny je definována jako poměr hustoty pěny a hustoty polymeru. Hustotu lze poměrně snadno s vysokou přesností stanovit, ale buněčná morfologie se stanovuje obtížně, protože získaná distribuce velikosti se může lišit ve třech rozměrech. Proto nelze pomocí žádných jednoduchých morfologických parametrů přesně

předpovědět odezvy materiálu, který je vystaven vnějšímu napětí a dlouhodobému namáhání. Morfologii polymerních pěn, která se vyjadřuje pomocí velikosti, počtu a hustoty buněk, distribuce velikosti buněk a tloušťky buněčné stěny, ovlivňují reologické vlastnosti výchozích polymerů a zpracovatelské podmínky [11], [12], [13], [14].

Nanopěny nabízejí jedinečnou kombinaci vlastností. Příkladem je kombinace vysoké pevnosti a vysoké pórovitosti [15].

2.1.3 Příprava polymerních pěn

Existuje několik postupů pro přípravu porézní struktury:

- použití nadouvadla,
- oddělování fází,
- vyluhování,
- leptání,
- tepelný rozklad [6].

Použití nadouvadla

K výrobě pěn se nejčastěji využívá pěnicích činidel. Používají se dva typy: chemická nadouvadla (CBA) nebo fyzikální nadouvadla (PBA). Chemická nadouvadla jsou chemikálie, které se účastní chemické reakce, nebo se rozkládají. Lze využít organická i anorganická chemická nadouvadla. Plynné produkty jsou vytvořené chemickými reakcemi. Nižší obsah nadouvadla vede ke zvýšení průměrné velikosti buněk a hustoty kompozitní pěny [6], [16], [17].

Fyzikální nadouvadla jsou plyny, které nereagují v procesu pěnění a jsou proto inertní k polymerní matici, jako je například dusík a oxid uhličitý. Výroba pěnových polymerních struktur zahrnuje saturaci polymerního materiálu za zvýšeného tlaku [6]. Fyzikální pěnění je typicky třístupňový proces:

- rozpouštění plynu v polymeru,
- nukleace bublin: následné uvolnění tlaku nebo zvýšení teploty způsobuje oddělení fází kvůli termodynamické nestabilitě, začínají se vytvářet jádra,
- růst a stabilizace bublin [16].

Pěny mohou být vyráběny kontinuálními a diskontinuálními procesy. Kontinuální proces je používán především na tavitelné polymery. Tyto pěny mohou být vyráběny vytlačováním a vstřikováním. Diskontinuální techniky se používají pro netavitelné a tepelně rozložitelné polymery [6].

Oddělování fází

Pro tento proces je potřeba binární nebo vícesložkový polymer, rozpouštědlo a v případě potřeby směs aditiv. Obecně v případě této metody je polymer, který je rozpouštěn ve vhodném rozpouštědle, řízeným způsobem oddělen od rozpouštědla chemicky nebo chlazením. Dochází tak k nahromadění rozpouštědla v izolovaných zónách v polymerní matici a vytvářejí se buď dvě odlišné fáze nebo dvě bicontinuální fáze. Následné odstranění fáze rozpouštědla vede k získání porézní struktury. Tato technika je omezená na nezesíťované polymery, protože je potřebné, aby byl polymer rozpustný v rozpouštědle [6].

Vyluhování

Proces zahrnuje selektivní vyluhování rozpustných anorganických solí (NaCl, KCl) nebo organických sloučenin (glukóza) a želatinové mikročástice, které jsou využívány pro vytvoření pórů. Loužení spočívá v rozpouštění polymeru v těkavém rozpouštědle a odlévání roztoku do formy obsahující pevnou pórovitou látku. Po odpaření rozpouštědla se vytvoří polymerní pěna. Problémem je možnost nežádoucí kontaminace porézní polymerní struktury zbytkovým rozpouštědlem a solí [6].

Leptání

Metoda využívá vysokoenergetické záření ke štěpení polymerního řetězce. Poté je polymerní film leptán kyselinou nebo alkalickým roztokem (pro odstranění volné polymerní části). Také lze selektivně leptat anorganické částice [6].

Tepelný rozklad

Tato technika může být provedena dvěma způsoby. První možností je tepelná degradace blokových nebo roubovaných kopolymerů skládajících se z tepelně stabilního a nestabilního bloku. Druhou možností je tepelné zpracování polymerů smíchaných s tepelně nestabilními organickými složkami. Tento proces je omezen na polymery s vysokou stabilitou, protože polymerní matrice by měla být stabilní během tepelné degradace nestálé složky [6].

Kromě těchto zmíněných technik mohou být použity i jiné techniky pro přípravu polymerních pěn, např. tažení, slinování [6].

2.1.4 Proces pění

Obecně platí, že proces pění sestává ze čtyř základních kroků. Prvním krokem je saturace, následuje vytvoření malých buněk v tekuté nebo plastické fázi, dále růst těchto buněk na požadovaný objem a posledním krokem je stabilizace výsledné buněčné struktury fyzikálními nebo chemickými prostředky [9], [18]. Čtyři základní kroky jsou:

- saturace: Polymerní matrice je nasycena rozpuštěným plynem.
- nukleace: V důsledku termodynamické nestability vzniknou početná nuklea bublin. Tato termodynamická nestabilita může být řízena např. podmínkami tlaku a teploty.
- růst: Rozpuštěný plyn difunduje skrz jádra a postupně se objevují bubliny díky růstu stabilních jader.
- stabilizace: Závislost na typu procesu, růst pěny je omezen rychlým chlazením. Dochází ke ztuhnutí pěny a je vytvořena stabilizovaná pěnová struktura [9].

Vznik bublin

Bubliny vznikají v polymerním roztoku procesem nukleace. Zdrojem plynu (pro tvorbu bublin) mohou být:

- rozpuštěné plyny v polymerním roztoku, které jsou nuceny k přesycení zvýšeným tlakem,
- plyny vznikající z kapalin s nízkým bodem varu, které jsou do systému začleněny jako nadouvadla, proces lze provést zvýšenou teplotou nebo sníženým tlakem,
- plyny vznikající jako nadouvadla během chemické reakce,

- chemická nadouvadla, jejich rozkladem poté dochází ke vzniku plynu.

Nukleace může být ovlivněna různými podmínkami. V první řadě je důležitým faktorem teplota a tlak. Dále to může být přítomnost povrchově aktivních látek a nukleátorů. Dále je také možná přítomnost jiných plynů a dalších nečistot, což také může ovlivňovat nukleaci [18].

Růst bublin

Počáteční bublina je v ideálním případě tvaru koule, která roste na základě rozdílného tlaku (Δp) na vnitřní a vnější straně buňky. Ke zvětšování bublin dochází vlivem difúze plynů do stávajících bublin a spojením menších bublin. Dalším faktorem ovlivňující růst bublin je mezifázové povrchové napětí (γ). Souvislost mezi těmito faktory je dána následujícím vztahem:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (1)$$

kde r je poloměr bublin.

Rychlost růstu buňky dále závisí na viskoelastických vlastnostech polymeru, vnějším tlaku na povrchu pěny a na velikosti buněk [18].

Stabilizace bublin

Stlačováním stěn buněk dochází ke ztenčení stěny, kapalina je odváděna z buněčných stěn tak, aby se vytvořily žebra a vzpěry. Ztenčení buněčné stěny může dále pokračovat, dokud se stěny buněk nezhroutí. Takto dochází ke vzniku struktury s otevřenými buňkami [18].

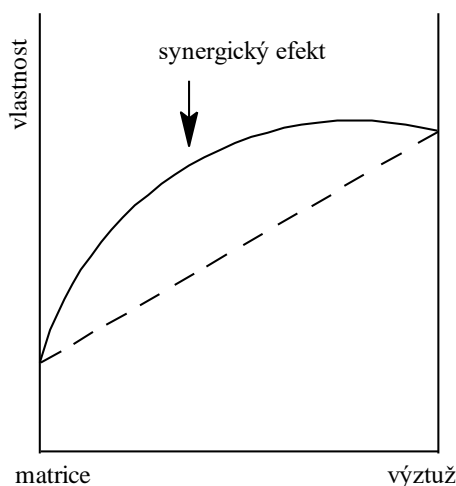
2.2 Polymerní nanokompozity

Kompozitní materiály lze dělit podle rozměrů plniva vyztužující fáze na:

- makrokompozity,
- mikrokompozity,
- nanokompozity.

Makrokompozity obsahují výztuž s velikostí příčného rozměru plniva v řádu jednotek až stovek milimetrů a jsou nejčastěji používány jako stavební materiály. U mikrokompozitů dosahují příčné rozměry plniv velikostí jednotek až stovek mikrometrů. Rozměry plniva u nanokompozitů jsou v řádech nanometrů. Polymerní nanokompozity jsou pak systémy s polymerní maticí [1].

Spojením matrice a výztuže získáme materiál s jedinečnými vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout jednotlivými složkami samostatně nebo součtem jejich vlastností. Tento jev se označuje jako synergický efekt a je velmi podstatný pro charakterizaci kompozitních materiálů. Synergické chování složek kompozitu je znázorněno na Obr. 3 [19].



Obr. 3: Synergický efekt kompozitních materiálů [19]

Mezi vlastnosti, které lze zlepšit kompozitními materiály patří:

- pevnost, tvrdost,
- odolnost proti korozi a opotřebení,
- hmotnost,
- tepelná izolace,
- tepelná vodivost [20].

2.2.1 Matrice

Matrice je spojitá fáze, která slouží jako pojivo výztuže. Hlavní úlohy matrice:

- vytváří vnější tvar,
- chrání vyztužující komponentu,
- přenáší vnější napětí do vyztužující komponenty [2].

V kompozitních materiálech se používají matrice polymerní, kovové a anorganické (keramická, uhlíková a skleněná). Kovové matrice vynikají tvárností a houževnatostí. Kompozity s keramickými matricemi jsou lehké, ale křehké a patří mezi vysokoteplotní materiály. Nejvyužívanějšími jsou polymerní matrice. Jejich hlavní výhodou je nízká hustota, čehož se využívá u konstrukce letadel. Jednou z nevýhod používání polymerů je jejich nízká tepelná stabilita [19]. Existují dva základní typy polymerních pryskyřic, a to reaktoplasty a termoplasty. Termoplasty jsou podstatně využívanější ve srovnání s reaktoplasty.

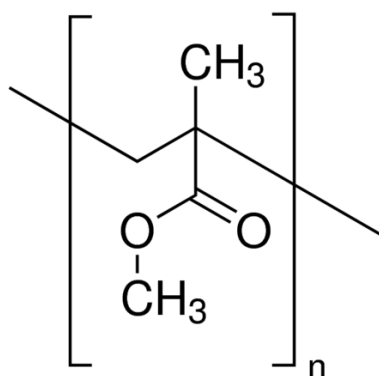
Reaktoplasty bývají většinou ve formě více či méně viskózních tekutin tvořené malými molekulami, které jsou vytvrzeny chemickou reakcí. Dochází tak ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými molekulami a ke vzniku polymerní sítě, v ideálním případě tak vzniká jediná obrovská makromolekula. Důsledkem toho je, že i po zahřátí nedochází k tečení vytvrzeného reaktoplastu a ten tak zůstává v pevném stavu. Mezi reaktoplasty řadíme např. epoxidy či nenasyčené polyestery.

Termoplasty jsou tuhé látky, které při zvýšení teploty nad charakteristickou teplotu měknou až tečou. Po ochlazení pod tuto teplotu dochází k opětovnému ztuhnutí. Charakteristickou teplotou pro semikrystalické polymery je teplota tání (T_m) a u amorfních polymerů je to teplota skelného

přechodu (T_g). Termoplasty jsou tvořeny velmi dlouhými molekulami (makromolekuly), které jsou vzájemně vázány slabými interakcemi, např. van der Waalsovské interakce nebo vodíkové můstky. Semikrystalické polymery jsou například polyethylen (PE), polypropylen (PP) a další. Mezi amorfní polymery řadíme polystyren (PS), polykarbonát (PC), polymethylmethakrylát (PMMA) [3].

Polymethylmethakrylát PMMA

Známý též jako organické sklo. Pro výrobu je používán monomer methylemethakrylát, polymerace je většinou bloková nebo suspenzní. Používá se několik technologií blokové polymerace, které se liší především tvarem polymerační formy podle cílového výrobku (desky, tyče, trubky) [7], [21].



Obr. 4: Struktura polymethylmethakrylátu [22]

Tab. 2: Vybrané charakteristické vlastnosti PMMA [7]

Vybraná vlastnost	Hodnota
Pevnost v tahu [MPa]	63
Tažnost [%]	4
Teplota skelného přechodu [°C]	105
Teplota rozkladu [°C]	190

Nejcharakterističtější vlastností polymethylmethakrylátu je čírost a bezbarvost i v tlustých vrstvách. Významnou vlastností je i odolnost proti povětrnosti. Čírost a bezbarvost je tak téměř zachována i po dlouhodobém používání v náročných klimatických podmínkách. V rozmezí teplot 130 °C až 140 °C je kaučukovitý a snadno tvarovatelný. PMMA má dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti. Mezi důležité vlastnosti PMMA patří dobrá pevnost v tahu, vysoká tuhost a dále také tepelná stabilita. Vykazuje dobrou odolnost proti vodě, zředěným kyselinám a alkáliím. Avšak nedolává koncentrovanějším kyselinám a alkáliím. Rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících a dále také v esterech a ketonech [16], [21].

Polymethylmethakrylát nalézá velmi široké uplatnění v mnoha odvětvích, jako je stavebnictví, spotřební průmysl, lékařství, optika, elektrotechnika a v mnoha dalších. Blokový PMMA se využívá při zasklívání oken dopravních prostředků, k výrobě krytů přístrojů, kancelářských potřeb, hodinkových sklíček apod. Významné uplatnění nalézá v zubním lékařství [7], [21].

2.2.2 Vyztužující komponenta

Vyztužující komponenta je nespojitá fáze kompozitního materiálu. Může vystupovat ve formě částic nebo vláken. Základní úlohou výztuže je zlepšení mechanických vlastností matrice. Výztuž se vyznačuje větší tuhostí a pevností než matrice. Mohou dosahovat různých rozměrů, od stovek milimetrů až po jednotky nanometrů [1], [2].



Obr. 5: Rozdělení kompozitů podle geometrického tvaru výztuže [19]

2.2.3 Vláknové polymerní kompozity

Hlavní úlohou vyztužující komponenty u vláknových kompozitů je nést převážnou část vnějšího napětí. Podle orientace a délky vyztužujících vláken je možné tyto kompozitní materiály dělit na:

- jednosměrné,
 - krátkovláknové,
 - dlouhovláknové,
- mnohosměrné,
 - krátkovláknové,
 - dlouhovláknové.

Nejčastěji se můžeme setkat s vlákny skleněnými, uhlíkovými a organickými [2], [3].

2.2.4 Částicové polymerní kompozity

Plnivo se přidává za účelem zlepšení vlastností jako tuhost, tvrdost, odolnost vůči poškrábání, hořlavost, elektroizolační vlastnosti a další. U částicových kompozitů je hlavním nositelem mechanických vlastností matrice. Význam matrice se zvyšuje se snižujícím obsahem plniva. Primárním mechanismem ztužení je prostá náhrada části objemu nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Tvar a velikost částic udává s jakou rychlostí roste modul pružnosti s obsahem plniva. U neizometrických plniv (tvar částic jiný než kulový) se uplatňuje výrazný efekt orientace částic plniva, který je výraznější než efekt orientace struktury polymerní matrice. Modul pružnosti takových kompozitů roste s obsahem plniva rychleji než u kompozitů s izometrickými částicemi [2], [3].

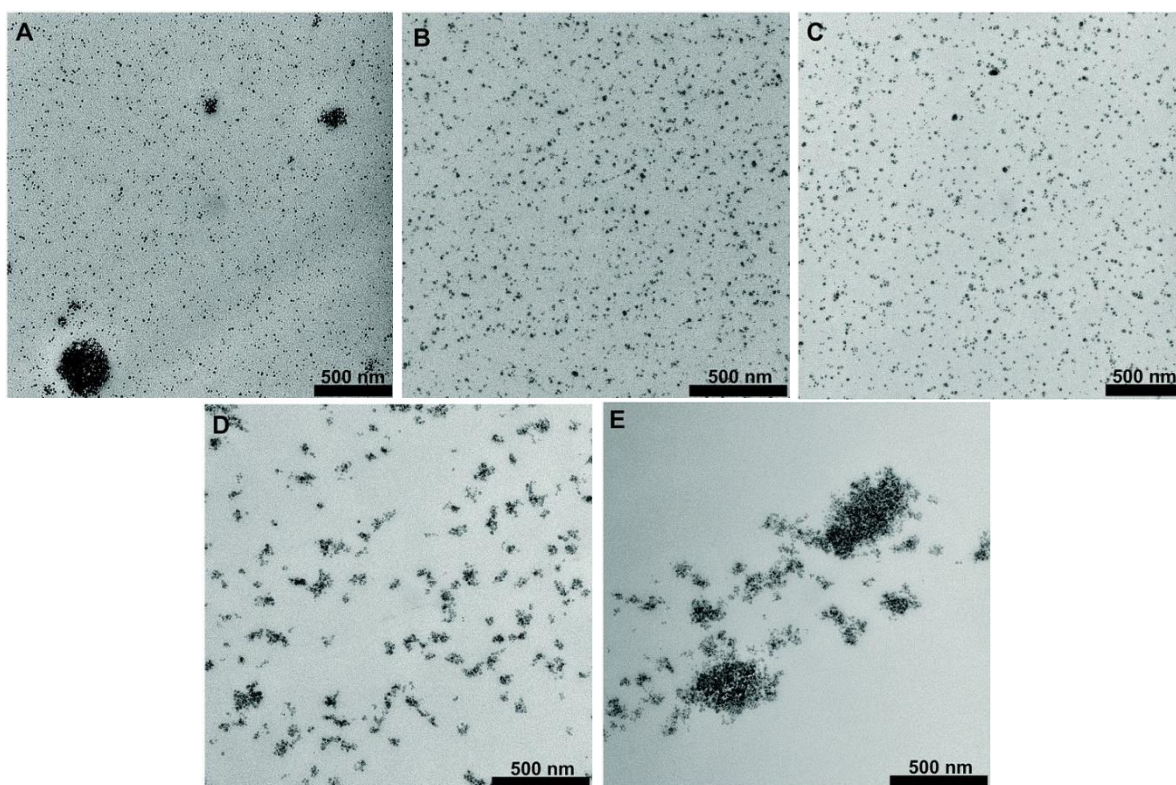
2.2.5 Uspořádání nanočástic

Schopnost řídit prostorovou organizaci nanočástic v polymerní matrici je klíčové pro využití potenciálu polymerních nanokompozitů. Prostorová organizace nanočástic ovlivňuje výsledné vlastnosti nanokompozitů. Problematikou řízení nanostruktury se zabývali Lepcio et al. [5]. V práci konkrétně studovali vliv rozpouštědla na uspořádání nanočástic. Výsledkem byla identifikace různých prostorových organizací. Nanočástice se mohou nacházet ve třech strukturních stavech:

- agregáty,
- řetězcem vázané klastry,
- individuálně dispergované nanočástice.

Nanočástice v agregátech interagují mezi sebou díky jejich vzájemné přitažlivosti, která převažuje nad všemi mezifázovými interakcemi v systému. Agregát je složen z většího množství nanočástic, které jsou mezi sebou vázány slabými interakcemi. U agregátů může již při malém zatížení dojít k porušení, a to následně způsobuje křehnutí nanokompozitů. U řetězcem vázaných klastrů jsou částice separovány polymerními řetězci, které zprostředkovávají interakci mezi nanočásticemi. Přítomnost klastrů může potlačit křehkost ve srovnání s agregáty.

Lepcio et al. [5] použili ke stanovení různých rozpouštědla, a to THF, aceton, ethylacetát, směs aceton-toluen a toluen, přičemž každé rozpouštědlo poskytuje buď agregované, seskupené nebo dispergované strukturní stavy. Individuálně dispergované nanočástice byly pozorovány u vzorků připravených z acetonu (Obr. 6B) a ethylacetátu (Obr. 6C). Klastry vázané na řetězec (Obr. 6D) byly vytvořeny za použití směsi aceton-toluen. Byly zjištěny tři skupiny velikostí klastrů. Nejmenší klastry obsahovaly dvě až tři nanočástice. Střední skupina klastrů obsahovala pět až devět nanočástic a největší klastry 16 až 26 nanočástic, a právě tyto byly nejčastěji se vyskytující skupinou. Agregáty byly pozorovány u vzorků připravených s použitím THF (Obr. 6A) a toluenu (Obr. 6E). V případě THF zůstala část částic individuálně dispergována podél agregátů. Naopak u toluenu došlo k vytvoření velkých a malých skupin agregátů.



Obr. 6: Prostorová organizace nanočástic polymerního nanokompozitu připraveného z THF (A), acetonu (B), ethylacetátu (C), směsi aceton-toluen (D) a toluenu (E) [5]

Disperze nanočástic v polymerním nanokompozitu vychází z rovnováhy interakcí rozpouštědlo-nanočástice, nanočástice-nanočástice, rozpouštědlo-polymer a nanočástice-polymer a z kinetických podmínek přípravy (doba vypařování rozpouštědla, viskozita atd.). Kvalita rozpouštědla neovlivňuje přímo finální disperzi nanočástic, avšak je nutné, aby aktivní místa polymeru a nanočástic byla zbavena molekul rozpouštědla, které je dříve obsazovaly. Kombinovaná interakce rozpouštědla s polymerem a nanočásticemi tak brání adsorpci polymeru na povrch nanočástic. Rozhodujícím faktorem je síla interakce mezi nanočástice-rozpouštědlo a nanočástice-polymer. U nanočástic oxidu křemičitého v PMMA převládají interakce kyselina-báze mezi kyselými silanolovými skupinami oxidu křemičitého a bazickými skupinami PMMA a rozpouštědel. Byl navržen poměr entalpie mezi dvojicemi nanočástice-rozpouštědlo a nanočástice-polymer, jakožto parametr schopný předpovědi prostorového uspořádání nanočástic. Entalpie byly vypočteny pomocí rovnice:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B, \quad (2)$$

kde index A B náleží kyselině a bázi.

Nejvyšší hodnota negativní entalpie $-\Delta H$ byla v práci [5] stanovena mezi THF a silanolovými skupinami oxidu křemičitého, tedy podstatně více než je přitažlivost mezi PMMA a oxidem křemičitým. To naznačuje, že adsorpce na nanočástice převažuje u molekul THF, dochází k odpuzování polymerních řetězců z okolí nanočástic a k jejich agregaci. Negativní entalpie mezi acetonem/ethylacetátem a oxidem křemičitým je menší než v případě THF, ale stále převyšuje dvojici PMMA-silika. V obou případech tak byla pozorována disperze individuálně rozptýlených nanočástic. Síla interakce mezi směsí aceton-toluen a oxidem křemičitým zabránila agregaci, avšak nestačilo to ke stabilizaci disperze individuálních nanočástic. Jelikož je přitažlivost PMMA-silika o málo slabší než u směsi rozpouštědel a oxidu křemičitého, mohou polymerní řetězce nahradit rozpouštědlo a adsorbovat se na povrch nanočástic. Tato vyvážená konkurence mezi adsorpcí polymeru a rozpouštědla je navržena jako mechanismus, kterým dochází k tvorbě řetězově vázaných klastrů. Přitažlivost mezi PMMA-oxid křemičitý je větší než u dvojice toluen-oxid křemičitý, což naznačuje, že adsorpce polymeru na povrch nanočástic probíhá jako konkurenční proces k agregaci, neboť slabá interakce toluen-oxid křemičitý není schopná stabilizovat dispergované nanočástice. To se projevuje výskytem velkých a malých uskupení agregátů. Lze tedy říct že, interakce kyselina-báze mezi nanočásticemi, molekulami polymeru a rozpouštědla vystupuje jako klíčový fyzikální parametr řídící prostorovou organizaci nanočástic [5].

2.3 Nanokompozitní pěny

Nanokompozitní pěny vykazují zlepšení v mnoha vlastnostech, například mechanických, elektrických a tepelných, ve srovnání s původními nanokompozity nebo běžnými pěnami [16].

2.3.1 Morfologie a vlastnosti

Vliv nanočástic na polymerní pěny je převážně dvojitý: změna morfologie vyplývající ze zavádění nanočástic a změna vlastností kombinací účinku morfologických změn a vlastností vylepšených nanočásticemi. Vlastnosti polymerních nanokompozitů jsou ovlivňovány typem použitých nanočástic a morfologií pěny. Morfologie pěny je především určována podmínkami pění a syntézou nanokompozitů (disperze nanočástic).

Nanočástice v polymerním materiálu významně ovlivňují buněčnou nukleaci a růst buněk, což jsou dva nejdůležitější procesy pění. Nanočástice jsou vysoce efektivní nukleační činidla vedoucí k pěnám s vyšší hustotou buněk a menší velikostí buněk. Nukleační účinnost nanočástic závisí na geometrii částic, disperzi, koncentraci a povrchové úpravě částic. Výsledné změny struktury pěny (hustota bublin, velikost bublin a distribuce velikosti) a vlastnosti matrice mají významný vliv na mechanické vlastnosti pěny. Velmi malé rozměry a velká plocha nanočástic poskytují lepší kontakt mezi plnivem, polymerní matricí a plynem [16].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály

Předmětem této práce jsou částicové polymerní nanokompozity, kde je jako matrice použitý polymethylmethakrylát (PMMA) a jako částicové nanoplivo je použita silika. V práci byl dále používán čistý polymethylmethakrylát. Oba tyto materiály byly určeny k přípravě polymerních pěn, a to metodou fyzikálního pěnění. Jako fyzikální nadouvadlo byl používán oxid uhličitý, k vypěnění byl následně využíván silikonový olej.

3.1.1 PMMA

Polymethylmethakrylát (PMMA) Plexiglas 8N (Evonik, Německo). Základní parametry PMMA:

- $M_n = 50 \text{ kg/mol}$,
- $M_w/M_n = 1,9$,
- $T_g = 113 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2 Kompozit

PMMA obsahující 1 obj.% nanočástic oxidu křemičitého dispergovaného v isopropanolu IPA-ST (Nissan Chemicals, USA) o průměru $20 \pm 4 \text{ nm}$ s disperzí individuálních nanočástic (Obr. 6B). Podrobnosti přípravy jsou popsány v referenci [5].

- $T_g = 117,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Příprava vzorků

Výchozími materiály pro zpěňování byly vylišované placky čistého PMMA a nanokompozitu o tloušťce 1 mm, jejichž příprava je podrobně popsána v referenci [5].

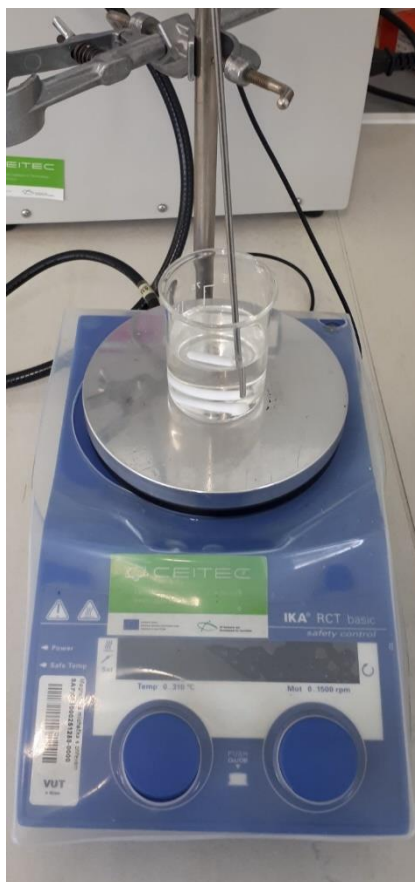
Sycení vzorků bylo provedeno oxidem uhličitým. K procesu sycení byla použita aparatura, jež je znázorněna na Obr. 7. K tlakové láhvi byla přes redukční a uzavírací ventil připojena uzavíratelná komora, do které se vkládaly vzorky. Na horní straně komory byl umístěn dekompresní ventil, který slouží k odvzdušnění komory a také k vypuštění oxidu uhličitého po ukončení procesu sycení. Požadovaný tlak byl nastavován redukčním ventilem, přičemž nastavený tlak byl odečítán na tlakoměru umístěném mezi komorou a uzavíracím ventilem.

Samotný proces pěnění vzorků byl proveden následujícími kroky: Nejprve byly vzorky pomocí brusky Proxxon Micromot nařezány na malé části. Vždy byly vypěněny dva vzorky současně. Ostré hrany byly zabroušeny a jeden ze vzorků byl označen a zvážen. Takto přichystané vzorky byly umístěny do komory ve vertikální pozici, aby byl maximální možný povrch vzorků volně vystaven působení oxidu uhličitého. Před nastavením cílového tlaku 3,5 MPa, což je maximální možný pracovní tlak této aparatury, bylo opakovaným otevřením dekompresního ventilu provedeno vypláchnutí aparatury od zbytku vzduchu.

Vzorky byly připravovány s různou dobou sycení. Při ukončení byl dekompresním ventilem opatrně vypuštěn oxid uhličitý tak, aby nedošlo k příliš velkému tlakovému šoku. Označený vzorek byl zvážen a vzorky byly vypěněny ponořením do silikonového oleje předehřátého na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. K vypěnění vzorků byla použita aparatura sestávající z magnetické míchačky s ohřevem IKA RCT basic a kádinky obsahující silikonový olej (Obr. 8).



Obr. 7: Aparatura používaná k sycení vzorků

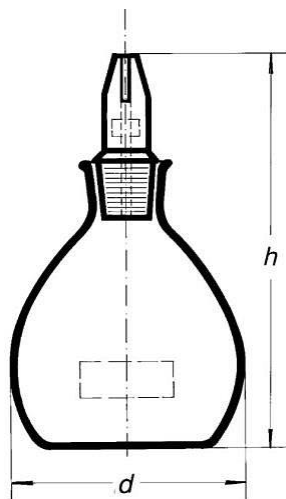


Obr. 8: Aparatura používaná k vypěnění vzorků

3.3 Použité metody

3.3.1 Pyknometrické stanovení hustoty

K charakterizaci vlastností připravených polymerních a nanokompozitních pěn bylo vybráno pyknometrické stanovení hustoty. Byla stanovena hustota nanokompozitu a PMMA, všech připravených vzorků vypěněného nanokompozitu a PMMA a připraveného laminátu. Hustota byla též stanovena u vzorků při měření rozměrové stability. K měření byl používán pyknometr dle Gay-Lussaca (Obr. 9).



Obr. 9: Pyknometr dle Gay-Lussaca [23]

Hustota byla vypočtena dle vztahu:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 - m_1 + m_2} \cdot (\rho_0 - \rho_v) + \rho_v, \quad (3)$$

kde m_1 je hmotnost suchého pyknometru, m_2 je hmotnost suchého pyknometru se vzorkem, m_3 je hmotnost pyknometru se vzorkem a destilovanou vodou, m_4 je hmotnost pyknometru s destilovanou vodou, ρ_0 je hustota vody ($0,997773 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a ρ_v je hustota vzduchu ($0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

3.3.2 Stanovení tvarové stálosti během pění

Při stanovení tvarové stálosti bylo změřeno zakřivení vzorků čistého PMMA a kompozitu, ke kterému došlo během procesu pění. K měření bylo použito posuvné měřítko. Nejprve byly změřeny rozměry výchozího materiálu a ty byly následně porovnány s rozměry vzorků, které byly podrobeny procesu pění.

3.3.3 Stanovení rozměrové stability po vypění

Pro ověření rozměrové stability po vypění byly vzorky podrobeny účinkům zvýšené teploty. Rozměrová stabilita byla testována ve třech sériích měření. Ke stanovení byly použity plně vypěněné vzorky, tedy s časem sycení 48 hod, 54 hod a 96 hod. Vzorky byly nalomeny na malé části a nafoceny na konfokálním laserovém skenovacím mikroskopu (CLSM) LEXT OLS4100 (Obr. 10). Ze získaných snímků byla vyhodnocena plocha. Následně byly uloženy do sušárny BMT Ecocell po dobu 1,5 dne při 80°C . Opět byla vyhodnocena plocha těchto vzorků pomocí CLSM. Byla provedena další série tohoto měření, vzorky byly vyhodnoceny po dvou dnech

v sušárně při 110 °C. Poslední měření bylo provedeno po jednom dni při 140 °C. Po třetí sérii měření byla vyhodnocena hustota a porovnána s hustotou naměřenou u původních vzorků.



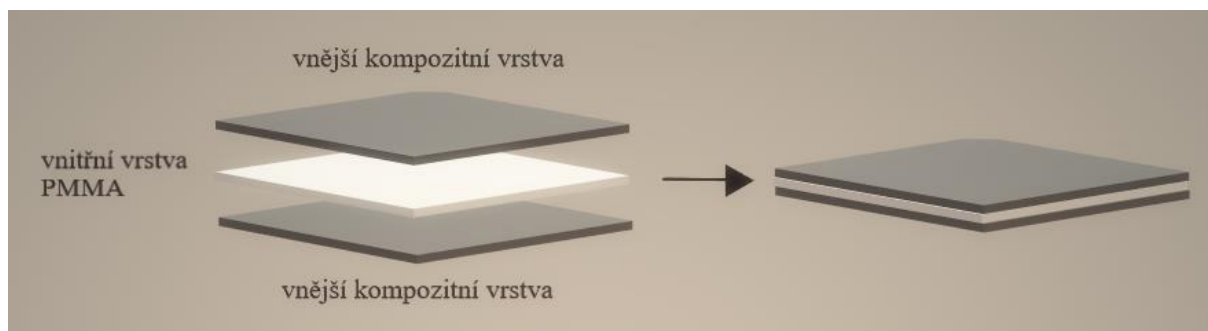
Obr. 10: Konfokální laserový skenovací mikroskop

3.3.4 Analýza distribuce velikostí buněk

K vyhodnocení distribuce velikostí buněk byly použity SEM snímky kompozitu a čistého PMMA (vzorky saturovány oxidem uhličitým po dobu 48 hodin). Snímky byly vyhodnoceny pomocí programu ImageJ.

3.3.5 Příprava laminátu

Vzorek laminátu (Obr. 11) byl připraven jako tzv. sendvič ze dvou vnějších vrstev kompozitu a vnitřní vrstvy čistého PMMA. Vnější kompozitní vrstva je tužší v porovnání s vnitřní vrstvou PMMA.



Obr. 11: Struktura laminátu

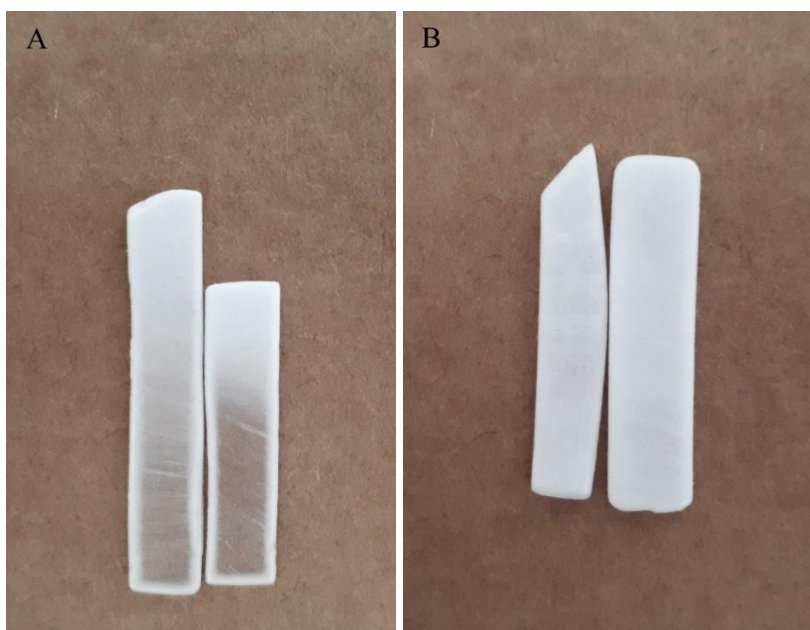
Vzorek laminátu byl umístěn na dobu jedné hodiny do laboratorní sušárny BMT Ecocell (190 °C), tak aby došlo ke spojení jednotlivých vrstev. Takto připravený laminát byl s ohledem na trojnásobnou tloušťku oproti standardním vzorkům podroben saturaci po dobu šesti dní a vypěnění v silikonovém oleji (60 °C). Vzorky byly nalámány v kapalném dusíku pro vznik čistého lomu bez plastické deformace, upevněny na uhlíkovou pásku a pokoveny 10nm vrstvou zlata. Struktura byla vyhodnocena na skenovacím elektronovém mikroskopu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Příprava vzorků

Nejprve bylo provedeno pění nanokompozitního materiálu a poté bylo ve stejných sytících časech provedeno pění čistého PMMA pro zhodnocení vlivu nanočástic na saturační čas a proces pění. Vzorky byly syceny v pěti různých časech. Cílem bylo zjištění saturačního času, kdy dojde za daného tlaku k úplnému nasycení materiálu oxidem uhličitým a maximální míře vypění. Ze závislosti koncentrace oxidu uhličitého na čase byla následně sestrojena saturační křivka. Saturace vzorků nanokompozitu a PMMA byly porovnány mezi sebou.

Během přípravy bylo třeba vyřešit problém uchycení vzorků ve zkumavce během procesu syčení. Jako problémové se ukázalo uchycení v držáku z filtračního papíru, neboť vzorky poté nebyly rovnoměrně vypěny. Taktéž umístění na volno bez jakéhokoliv uchycení nebylo dobré, neboť vzorky měly tendenci se během manipulace s komorou posunout a vzájemně překrývat. Jako praktické uchycení se ukázalo použití modelovací hmoty, kterou byl vzorek jemně přichycen na dno komory ve vertikální poloze. Obr. 12A zachycuje nerovnoměrné vypění vzorku nanokompozitu syceného 24 hodin, jež byl uchycen ve filtračním papíru. Pro porovnání je zde uveden vzorek čistého PMMA (Obr. 12B) syceného též 24 hodin, ale s použitím modelovací hmoty. Vzorek byl následně rovnoměrně vypěn.



Obr. 12: Připravené vzorky sycené po dobu 24 hodin: nanokompozit (A) a PMMA (B). Viditelně nehomogenní vypění nanokompozitu bylo způsobeno nevhodným uchycením vzorku v komoře.

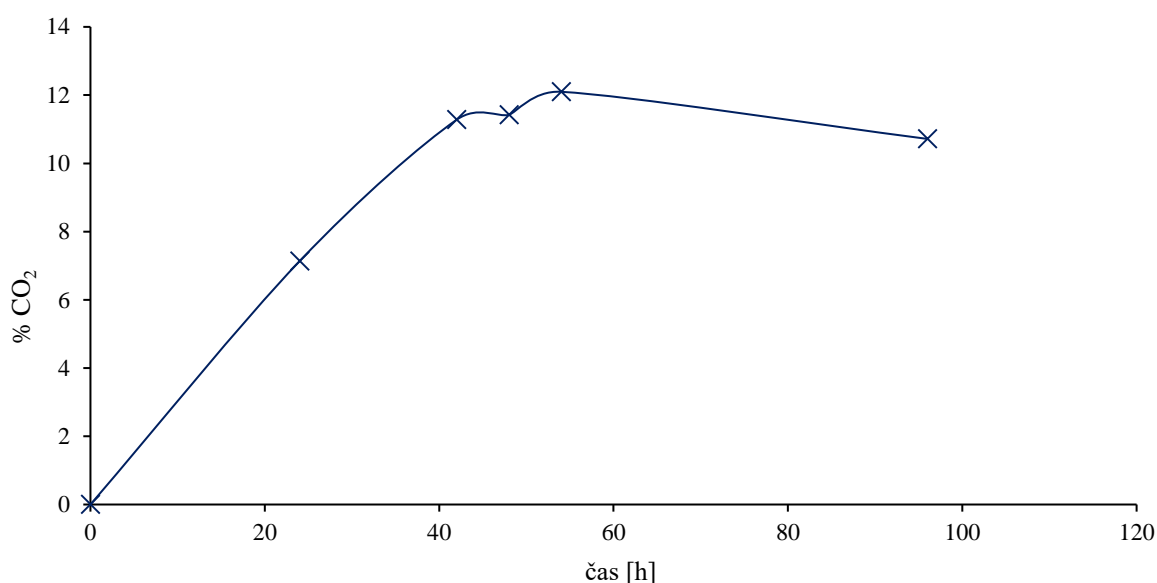
4.1.1 Nanokompozitní pěny

Přehled připravených vzorků a koncentrací oxidu uhličitého shrnuje Tab. 3. Ze saturační křivky (Obr. 13) lze vyčíst, že k saturaci došlo po 42 hodinách a dále se zjištěná koncentrace pohybuje v rámci experimentální chyby v důsledku manipulace s aparaturou a vzorky. Průměrná hodnota nasycení činila $11,38 \pm 0,49$ % CO_2 . Nejvyšší koncentrace oxidu uhličitého bylo dosaženo po 54 hodinách syčení. Jelikož čas 54 hodin pouze mírně vybočuje z jinak konstantního průběhu, lze říct, že již 42 hodin lze považovat za čas potřebný k úplnému nasycení kompozitního

materiálu oxidem uhličitým za daného tlaku. Samozřejmě lze využít i delší čas sycení, avšak koncentrace oxidu uhličitého se již příliš nezvyšuje.

Tab. 3: Sycení kompozitního materiálu

Čas [h]	% CO ₂	Průměr	Směrodatná odchylka
24	7,14		
42	11,28	11,38	0,49
48	11,42		
54	12,10		
96	10,72		



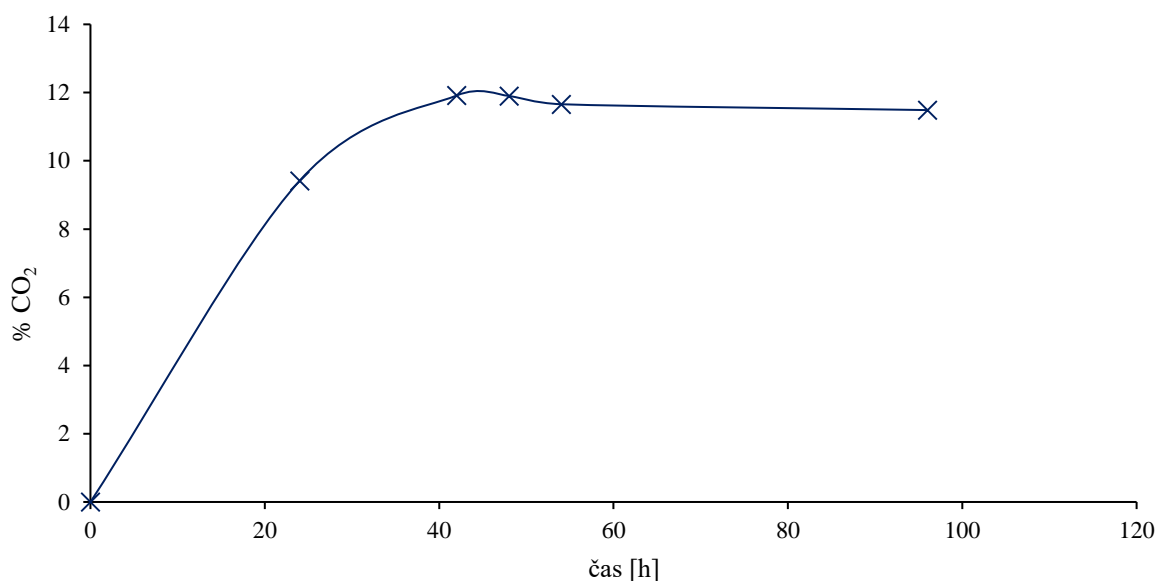
Obr. 13: Saturační křivka kompozitního materiálu

4.1.2 Polymerní pěny

Přehled připravených vzorků a koncentrací oxidu uhličitého shrnuje Tab. 4. V případě sycení čistého PMMA (Obr. 14) bylo konstantní hodnoty nasycení dosaženo po 42 hodinách, přičemž nejvyšší koncentrace bylo dosaženo již při čase 42 hodin, což naznačuje, že saturační čas je 42 hodin. Průměrná hodnota nasycení činila $11,74 \pm 0,18$ % CO₂.

Tab. 4: Sycení čistého PMMA

Čas [h]	% CO ₂	Průměr [%]	Směrodatná odchylka
24	9,42		
42	11,91	11,74	0,18
48	11,90		
54	11,66		
96	11,49		



Obr. 14: Saturací křivka čistého PMMA

V porovnání s nanokompozitem to naznačuje velmi podobný průběh sycení oxidem uhličitým. Je však také patrné, že u materiálu obsahujícího nanočástice bylo nejvyšší koncentrace oxidu uhličitého dosaženo při vyšších časech sycení než u čistého PMMA, lze tedy poznamenat, že nanokompozit by mohl potřebovat nepatrně vyšší čas saturace než čistý polymer, rozdíl v saturační koncentraci je však minimální, a to vlivem experimentální chyby v důsledku manipulace s aparaturou a vzorky. U obou materiálů lze tedy považovat 42 hodin za potřebný saturační čas.

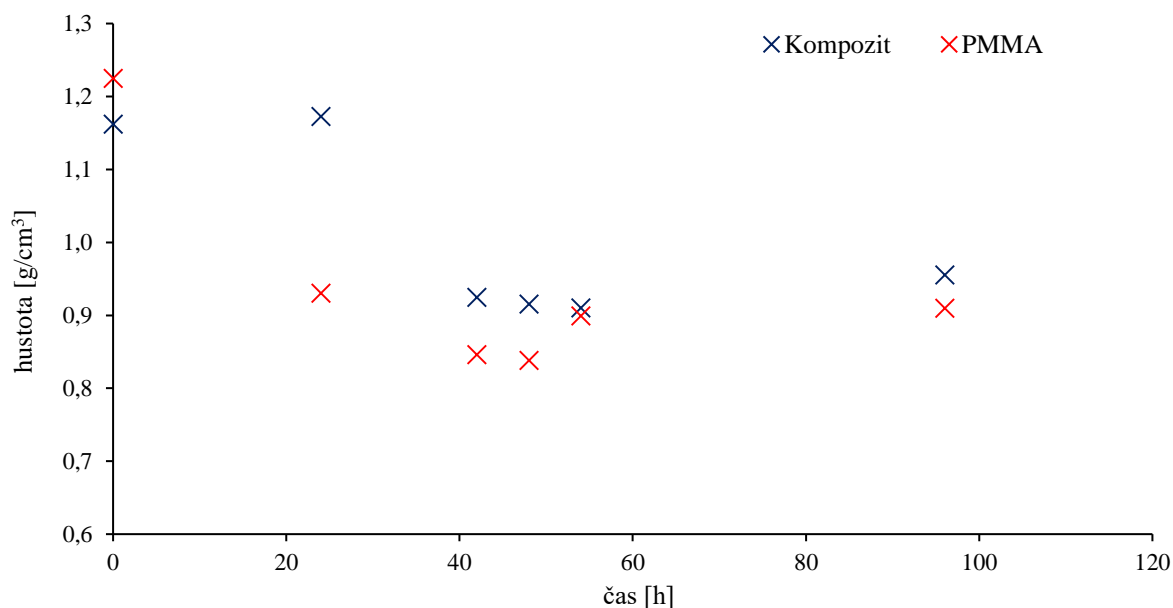
4.2 Charakterizace vzorků

4.2.1 Stanovení hustoty

Jako doplňující informace pro ověření procesu pěnění byla pyknometricky stanovena hustota (Tab. 5). Pro přehlednější znázornění bylo toto stanovení zaneseno do grafu (Obr. 15).

Tab. 5: Pyknometrické stanovení hustoty

Kompozit		Čistý PMMA	
vzorek [h]	hustota [g/cm ³]	vzorek [h]	hustota [g/cm ³]
0	1,1624	0	1,2249
24	1,1728	24	0,9305
42	0,9249	42	0,8464
48	0,9154	48	0,8382
54	0,9104	54	0,8993
96	0,9557	96	0,9098



Obr. 15: Grafické znázornění pyknometrického stanovení

Vypěněním materiálu dochází ke značnému poklesu hustoty. Tato změna není pozorována u vzorku kompozitu (24 hodin sycení), což lze přisuzovat špatnému sycení a následnému nerovnoměrnému vypěnění tohoto vzorku, příčina již byla popsána výše. Ze stanovení dále vyplývá, že hustota kompozitní pěny dosahuje vyšších hodnot než samotná polymerní pěna, konkrétně PMMA.

4.2.2 Tvarová stálost během pění

Během procesu pění docházelo k zakřivení vzorků. Proto bylo provedeno stanovení tvarové stálosti během tohoto procesu. Tvarová stálost byla vzájemně porovnána mezi čistým PMMA a PMMA obohaceným nanočásticemi siliky. Toto zakřivení je možné vidět na Obr. 16.



Obr. 16: Zakřivení vzorků po vypěnění

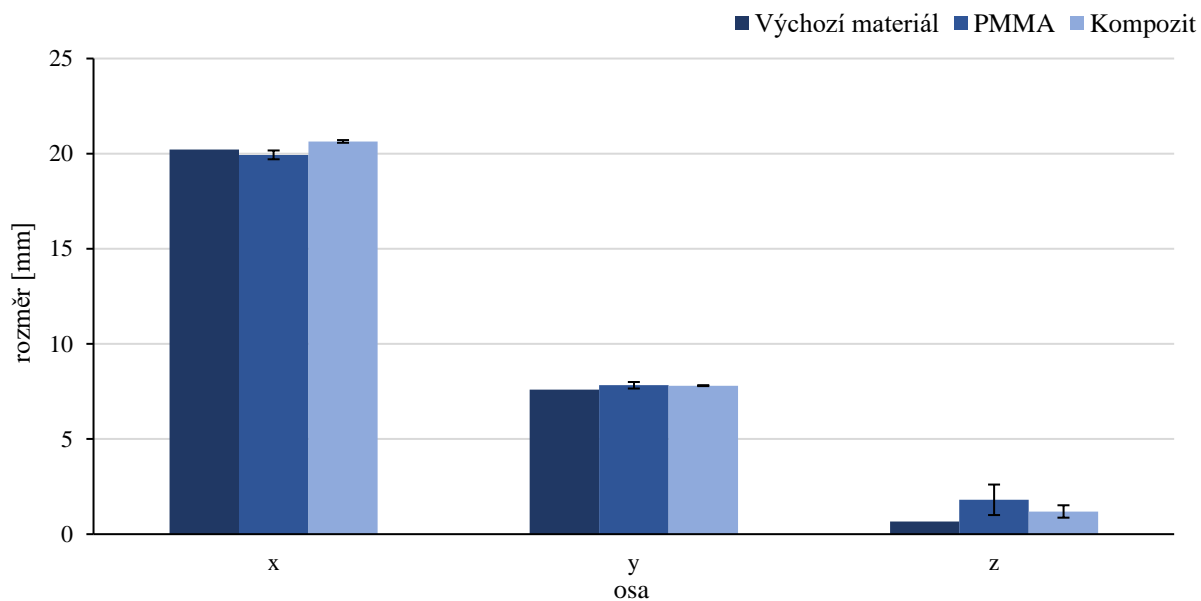
V Tab. 6 lze vidět původní rozměry vzorků. Tab. 7 zaznamenává rozměry vzorků po pěnicím procesu. Pro přehlednost byla tato změna rozměrů vynesena do grafu (Obr. 17). Měření bylo provedeno v ose x , y , z . Ke stanovení byly použity tři vzorky jak pro PMMA, tak pro kompozit, přičemž byla stanovena průměrná hodnota a směrodatná odchylka jednotlivých vzorků pro příslušný materiál. Největší zakřivení bylo zaznamenáno u měření v ose z , tj. osa kolmá na rovinu lisování, a to především pro vzorky čistého PMMA. V ose z tak může během pěnicího procesu docházet k různé míře deformace, která však byla efektivně potlačena přítomností nanočástic. U vypěněného kompozitu bylo naměřené zakřivení u všech vzorků v ose x , y téměř totožné. U PMMA jsou tyto odchylky větší, avšak ne výrazně.

Tab. 6: Rozměry výchozího materiálu

Osa	Rozměr [mm]
x	20,21
y	7,60
z	0,67

Tab. 7: Zakřivení materiálu během procesu pěnění

PMMA					
Osa	Rozměr [mm]			Průměr [mm]	Směrodatná odchylka
x	20,11	19,61	20,09	19,94	0,23
y	8,07	7,70	7,71	7,83	0,17
z	2,85	1,67	0,90	1,81	0,80
Kompozit					
Osa	Rozměr [mm]			Průměr [mm]	Směrodatná odchylka
x	20,74	20,62	20,57	20,64	0,07
y	7,80	7,78	7,84	7,81	0,02
z	0,91	1,02	1,65	1,19	0,33

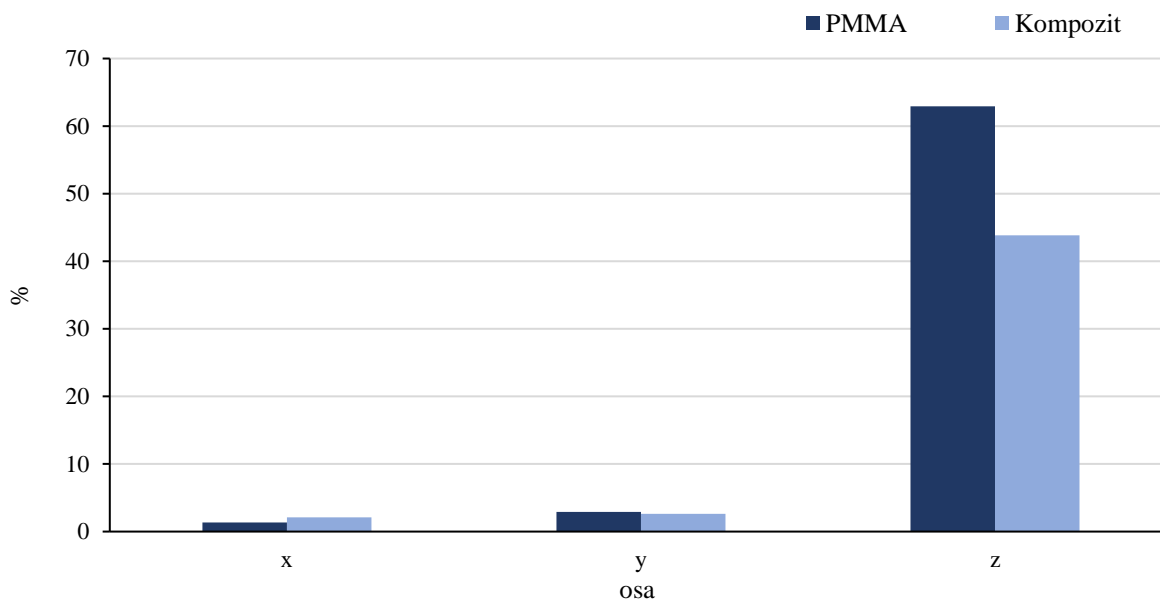


Obr. 17: Grafické znázornění změny rozměrů v jednotlivých osách

Pro porovnání změny oproti výchozímu materiálu byla vypočtena procentuální změna zakřivení (Tab. 8). Graficky tuto změnu znázorňuje Obr. 18. V ose x , y byla zaznamenána nepatrná změna tvaru, v obou případech okolo 2 %. K největšímu zakřivení docházelo v ose z , kdy u PMMA to bylo 62,92 % a u kompozitu 43,85 %. Ze vzájemného porovnání PMMA a kompozitu vyplývá větší tvarová stálost polymeru obsahujícího nanočástice.

Tab. 8: Procento zakřivení oproti výchozímu materiálu

Osa	Zakřivení [%]	
	PMMA	Kompozit
x	1,35	2,10
y	2,90	2,65
z	62,92	43,85



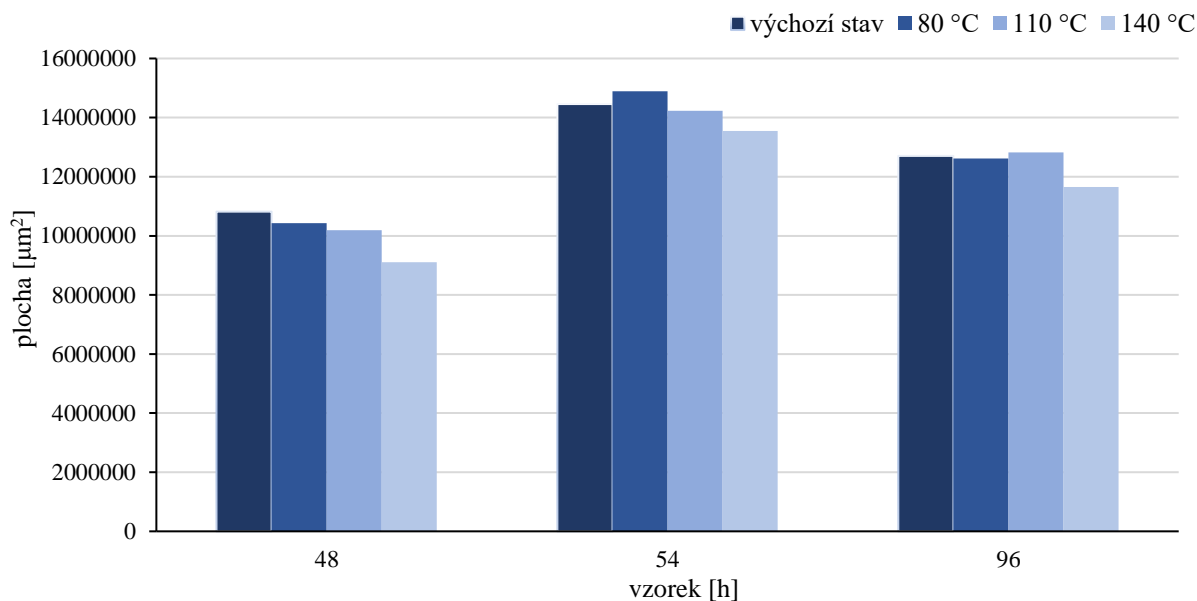
Obr. 18: Grafické znázornění procentuální změny oproti výchozímu materiálu

4.2.3 Rozměrová stabilita po vypěnění

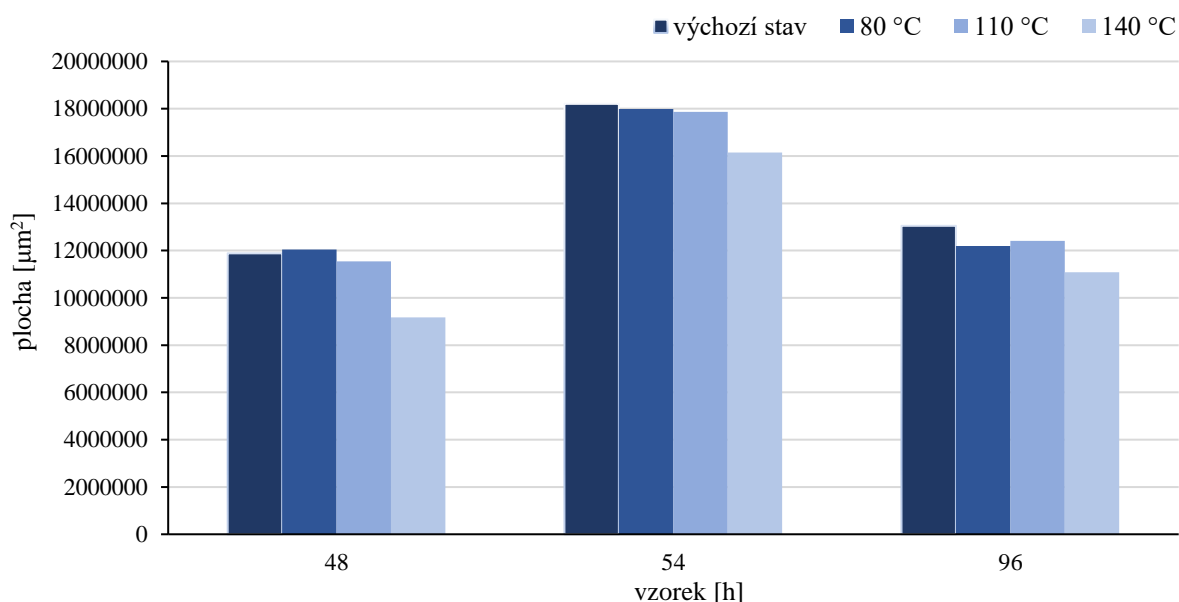
Vyhodnocení rozměrové stability po vypěnění bylo provedeno pomocí CLSM, kdy byla vyhodnocena změna plochy po jednotlivých sériích měření (Tab. 9). Pro porovnání jednotlivých stavů byly tyto hodnoty zaneseny do grafu (Obr. 19 a Obr. 20).

Tab. 9: Stanovení rozměrové stability změnou plochy

Výchozí stav [μm^2]			80 °C 1,5 dne [μm^2]		
Vzorek [h]	Kompozit	PMMA	Vzorek [h]	Kompozit	PMMA
48	10817750	11876300	48	10429575	12038025
54	14457000	18207400	54	14891325	17985975
96	12707225	13050675	96	12616150	12191300
110 °C 2 dny [μm^2]			140 °C 1 den [μm^2]		
Vzorek [h]	Kompozit	PMMA	Vzorek [h]	Kompozit	PMMA
48	10185700	11536625	48	9109575	9168925
54	14233825	17861000	54	13546800	16150425
96	12818525	12414275	96	11649725	11080200



Obr. 19: Změna plochy kompozitní pěny po vystavení zvýšené teplotě



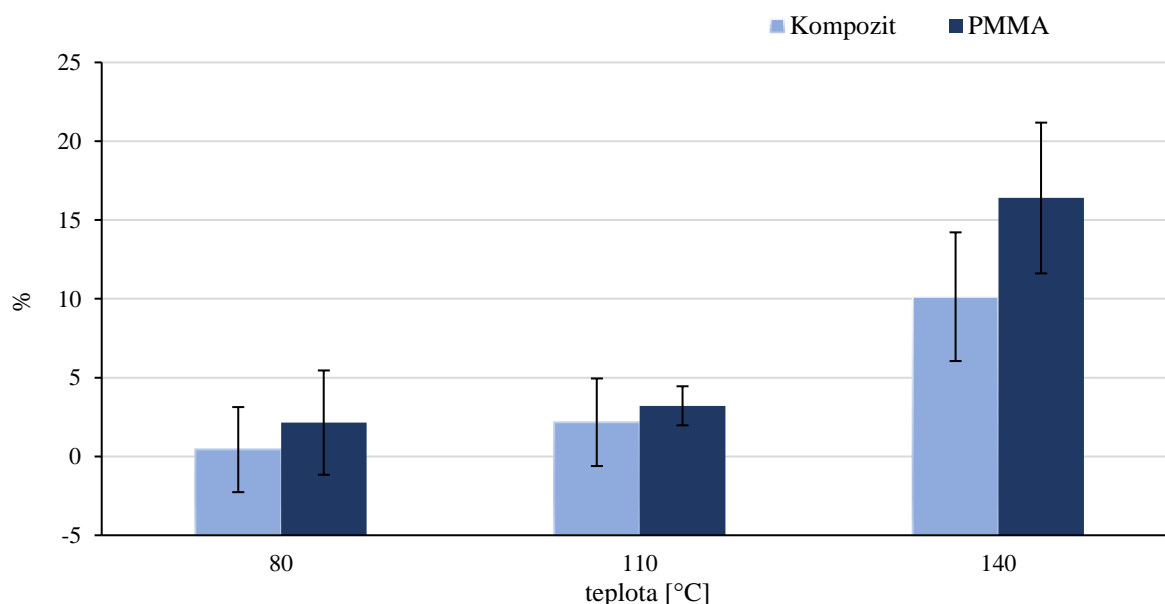
Obr. 20: Změna plochy polymerní pěny po vystavení zvýšené teplotě

Grafické znázornění změny plochy vzorků pěn kompozitu i čistého PMMA ukazuje, že po první (80 °C) a druhé (110 °C) sérii měření se neobjevily výraznější změny v rozměrech měřených vzorků. Naopak byly změny tak malé, že je nebylo možné pomocí optické metody přesně stanovit, a to především u vzorků hodnocených po první sérii (80 °C). K větším rozměrovým změnám došlo až při vystavení teplotě 140 °C, která již spolehlivě převyšuje teplotu skelného přechodu jak čistého PMMA, tak i kompozitu. Z výsledků měření lze usoudit, že vzorky připravených pěn si udržují dobrou rozměrovou stabilitu až do dosažení teploty skelného přechodu.

Pro porovnání stability mezi použitými materiály byla vypočtena relativní změna oproti výchozímu stavu (Tab. 10). Hodnoty byly pro jednotlivé vzorky zprůměrovány a s odchylkou těchto hodnot zaneseny do grafu (Obr. 21).

Tab. 10: Relativní změna plochy oproti výchozímu stavu po vystavení zvýšené teplotě

	80 °C 1,5 dne [%]		110 °C 2 dny [%]		140 °C 1 den [%]	
Vzorek [h]	Kompozit	PMMA	Kompozit	PMMA	Kompozit	PMMA
48	3,59	-1,36	5,84	2,86	15,79	22,80
54	-3,00	1,22	1,54	1,90	6,30	11,30
96	0,72	6,58	-0,88	4,88	8,32	15,10
Průměr	0,43	2,15	2,17	3,21	10,14	16,40
Směrodatná odchylka	2,70	3,31	2,78	1,24	4,08	4,78



Obr. 21: Relativní změna plochy oproti výchozímu stavu po vystavení zvýšené teplotě

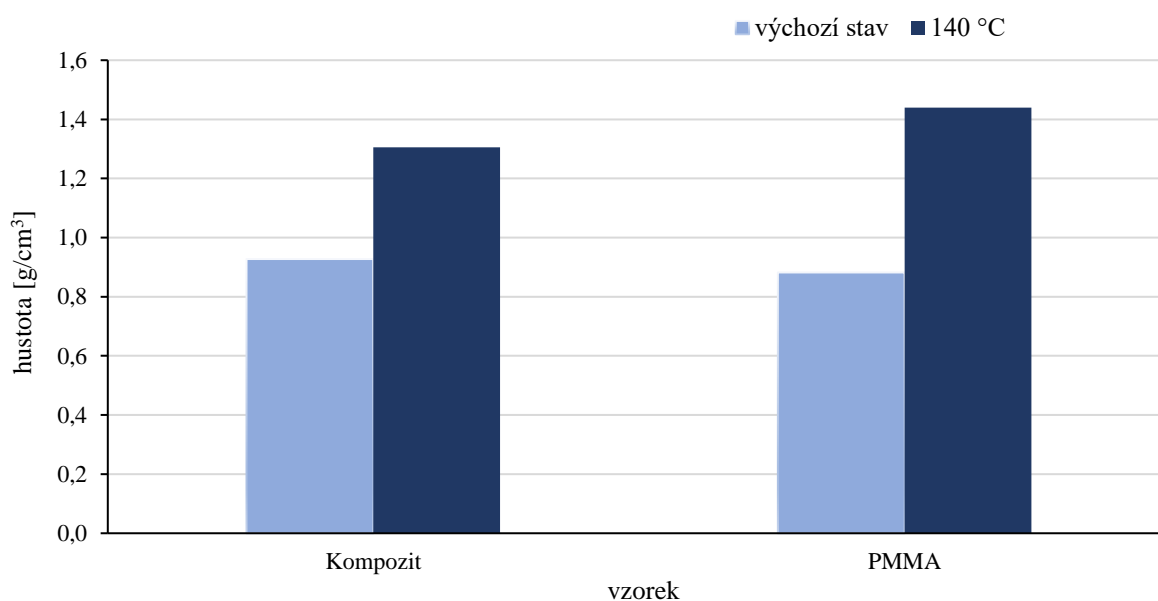
V případě prvních dvou měření jsou změny nepatrné, a to především u teploty 80 °C, kde konkrétně u kompozitní pěny to bylo pouhých $0,43 \pm 2,70$ % a u polymerní pěny $2,15 \pm 3,31$ %. U teploty 140 °C je to v obou případech již více jak 10 %. K větším změnám vždy docházelo u čistého PMMA v porovnání s kompozitem. Nanočástice obsažené v kompozitní pění tak přinášejí větší stabilitu materiálu.

Jako doplňující informace byla po posledním měření stanovena hustota, která byla porovnána s hustotou výchozího materiálu (Tab. 11). Pro vyhodnocení průměrné změny hustoty, byly naměřené hodnoty hustot jednotlivých vzorků zprůměrovány a byla vypočtena procentuální změna. V grafu (Obr. 22) lze vidět, že po vystavení teplotě 140 °C došlo k výraznému vzrůstu hustoty, který byl u polymerní pěny vyšší, než u kompozitní pěny. Konkrétně u nanokompozitu

činil nárůst 28,95 %, u čistého PMMA 38,72 %. Větší změna je tedy opět pozorována u pěn čistého PMMA.

Tab. 11: Stanovení rozměrové stability změnou hustoty

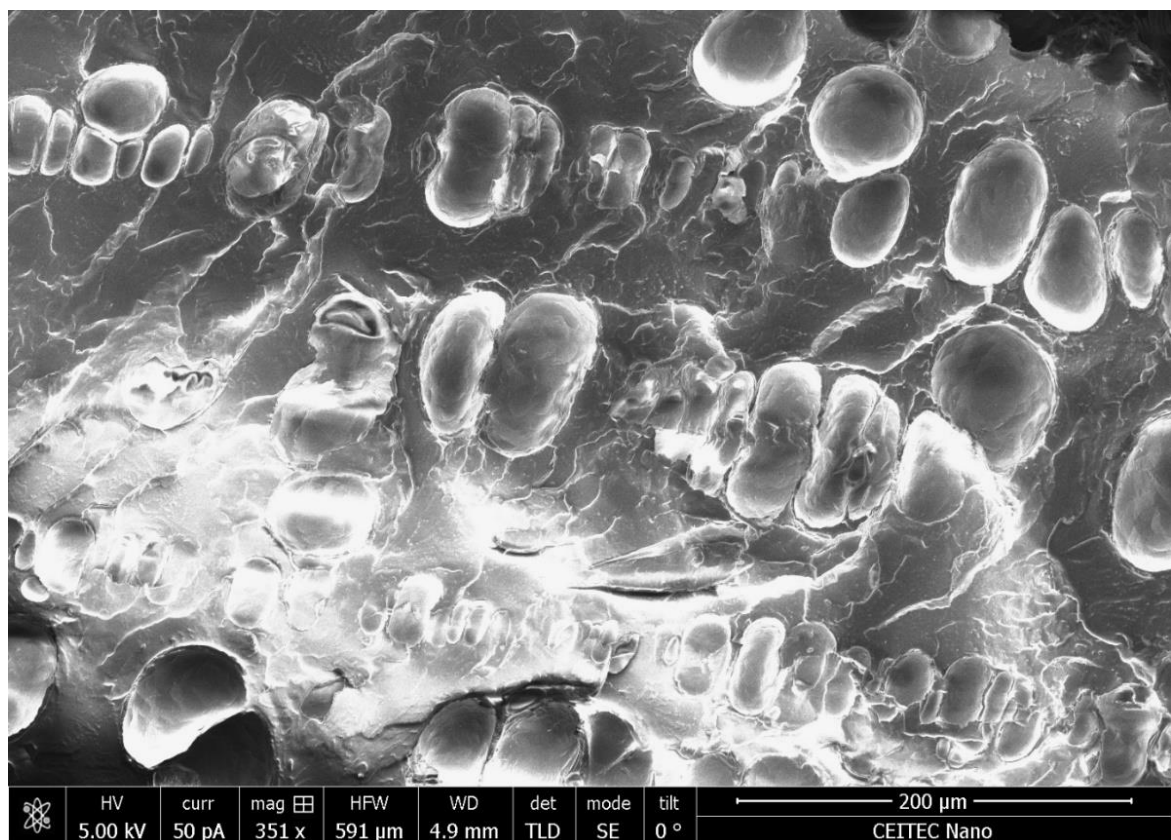
Kompozit (výchozí stav)		PMMA (výchozí stav)	
Vzorek [h]	Hustota [g/cm ³]	Vzorek [h]	Hustota [g/cm ³]
48	0,9154	48	0,8382
54	0,9104	54	0,8993
96	0,9557	96	0,9098
Průměr	0,9272	Průměr	0,8824
Kompozit (140 °C)		PMMA (140 °C)	
Vzorek [h]	Hustota [g/cm ³]	Vzorek [h]	Hustota [g/cm ³]
48	0,8950	48	1,4249
54	1,5435	54	1,4516
96	1,4766	96	1,4433
Průměr	1,3051	Průměr	1,4399



Obr. 22: Změna hustoty vypěněného kompozitu a PMMA po vystavení zvýšené teplotě

4.3 Distribuce velikostí buněk

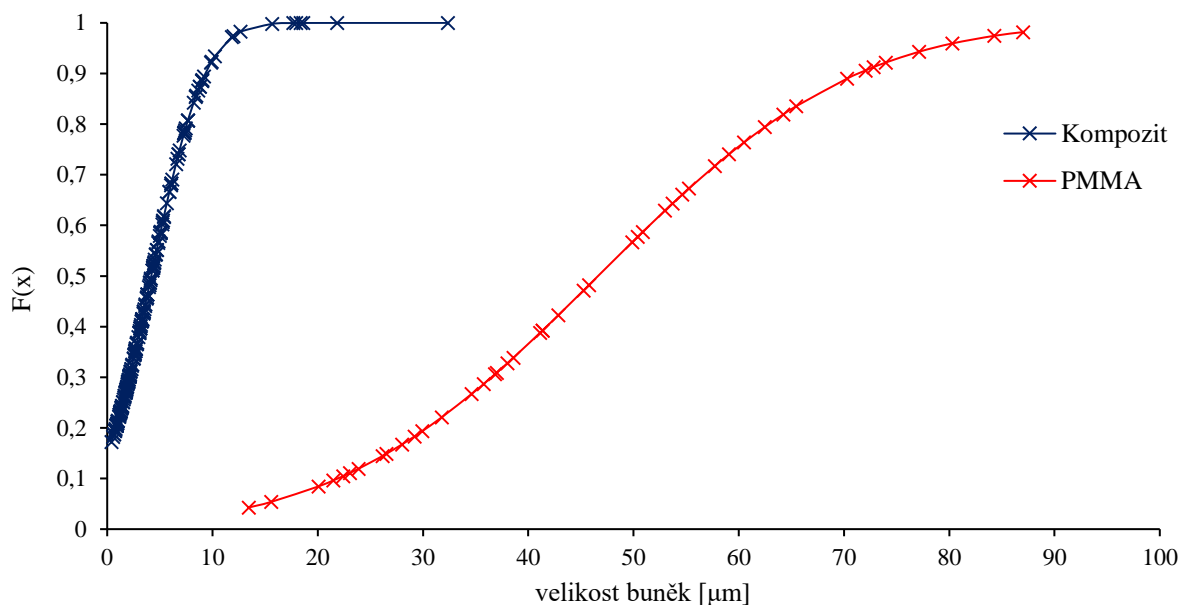
Pro vyhodnocení distribuce velikostí buněk v porézních materiálech byla provedena obrazová analýza SEM snímků pěny čistého PMMA (Obr. 23) a kompozitní pěny (Obr. 24). Pomocí programu ImageJ byla vyhodnocena distribuce v obou materiálech a distribuční křivky (Obr. 25) byly porovnány mezi sebou.



Obr. 23: SEM snímek pěny čistého PMMA



Obr. 24: SEM snímek kompozitní pěny



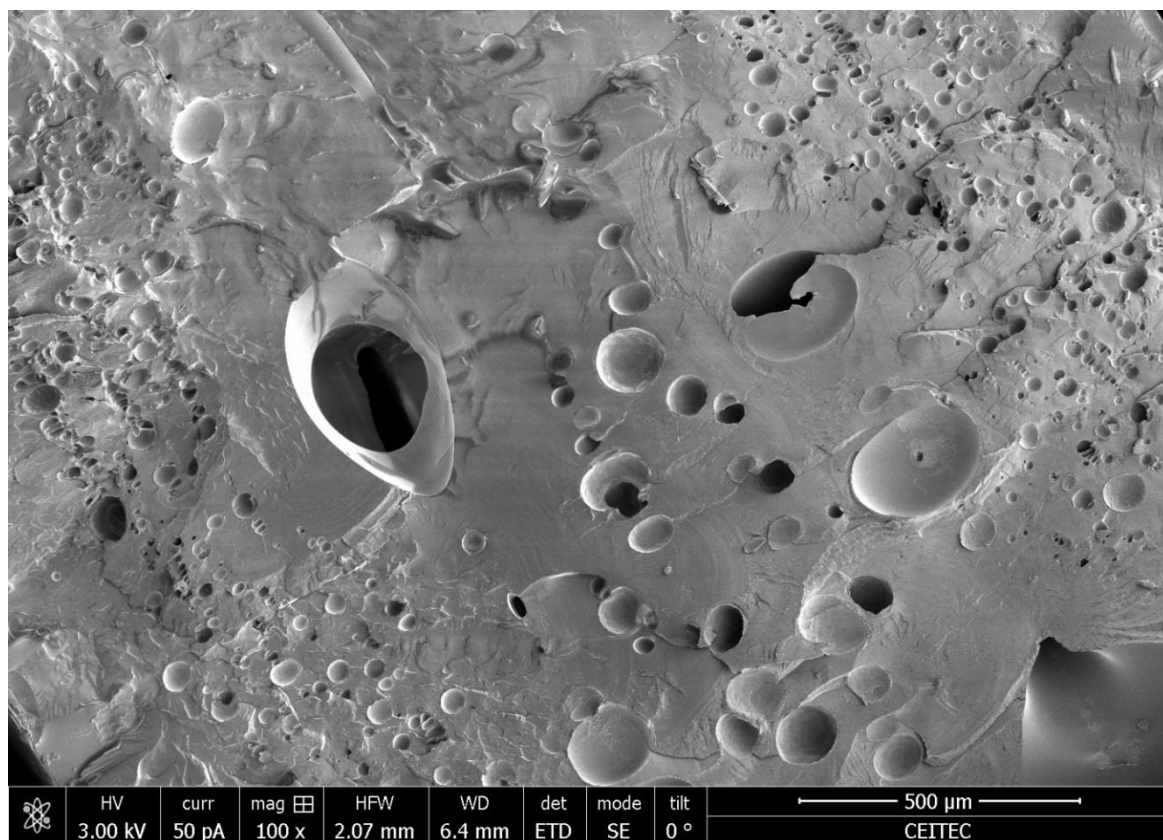
Obr. 25: Distribuční křivky

Distribuční křivky ukazují porovnání distribuce velikostí buněk mezi vyhodnocovanými porézními materiály. Distribuce u pěny čistého PMMA je ve větším rozsahu velikostí, než je tomu v případě kompozitní pěny. Velikost buněk se pohybuje v rozmezí od 10 μm po 90 μm . U kompozitní pěny je rozmezí velikostí daleko menší, přičemž většina buněk se svojí velikostí pohybuje ještě pod nejnižší hranicí velikostí buněk u PMMA pěny. Průměrná velikost buněk u PMMA pěny byla stanovena na $46,63 \pm 19,30 \mu\text{m}$, u kompozitní pěny na $4,18 \pm 4,01 \mu\text{m}$. Vliv nanočástic na distribuci velikostí buněk je tedy jasně patrný. Nanočástice přináší porézní materiály s daleko menšími velikostmi buněk, které se svými velikostmi pohybují v blízkém rozsahu.

4.4 Příprava laminátu

Vzorek laminátu byl připraven za účelem potvrzení, tzv. proof of concept, možnosti vytvořit řízenou heterogenní strukturu buněk napříč porézním materiálem skrze nukleační efekt nanočástic. Toto je nezbytný předpoklad pro tvorbu pokročilých gradientních pěn s vylepšenými mechanickými vlastnostmi. Vzorek laminátu byl nasycen 12,33 % CO_2 . Stanovená hustota byla $0,9174 \text{ g/cm}^3$.

Jak je vidět na Obr. 26, který zobrazuje dosaženou strukturu připraveného laminátu, oblast s větší velikostí buněk se nachází ve středu, což je oblast čistě polymerní. Tato část je obklopena vnější kompozitní částí, jejíž struktura je prostoupena větším množstvím menších buněk. Přídavkem nanočástic tak lze docílit struktury připomínající tzv. sendvič s kompaktními vnějšími vrstvami a velkými póry uprostřed. Bez přítomnosti nanočástic nelze snadno takovou strukturu vytvořit během jediného kroku pění.



Obr. 26: SEM snímek připraveného laminátu

V příloze jsou přiloženy další SEM snímky, a to konkrétně dvě sady po třech snímcích s postupně menším měřítkem, tak aby bylo zachyceno porovnání velikostí buněk v polymerní a kompozitní části. Na snímku s menším měřítkem je vždy zachycen výřez části snímku, který byl pořízen s větším měřítkem, tato oblast je v snímku znázorněna. Lze tak vidět, jak malých velikostí buněk v kompozitní části lze dosáhnout i v porovnání s čistě polymerní částí.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla optimalizace postupu přípravy nanokompozitních pěn. Konkrétně byl použit systém, kde funkci matrice zastával polymethylmethakrylát (PMMA) a jako nanočásticové plnivo sloužila silika. Cílem bylo stanovení minimální saturační doby pro docílení maximálně vypěněného systému při daném tlaku sorpce oxidu uhličitého. Saturační křivka kompozitního materiálu prokázala, že konstantní koncentrace absorbovaného oxidu uhličitého bylo dosaženo v rozsahu 42 až 96 hodin, kdy již procento nasycení nevykazuje výrazné změny. Průměrná koncentrace oxidu uhličitého činila $11,38 \pm 0,49 \%$, přičemž nejvyšší hodnoty bylo dosaženo po 54 hodinách sycení. Jelikož čas 54 hodin pouze mírně vybočuje z jinak konstantního průběhu, lze říct, že již 42 hodin lze považovat za minimální saturační dobu potřebnou k docílení maximálně vypěněného kompozitního materiálu za daného tlaku, i když stále docházelo k mírnému nárůstu koncentrace, avšak rozdíl byl již minimální. Pro zhodnocení vlivu nanočástic na výsledný saturační čas byla též provedena příprava čistě polymerních pěn. K tomuto účelu byl využit čistý PMMA. Zde bylo dosaženo velmi podobného průběhu saturační křivky. Nejvyšší koncentrace bylo dosaženo již při čase 42 hodin, což naznačuje, že již 42 hodin sycení postačuje k maximálnímu vypěnění polymerního materiálu za daného tlaku. U obou materiálů je tedy minimální saturační doba 42 hodin.

Během procesu pěnění, k čemuž byl využit silikonový olej, docházelo k jistému zakřivení připravovaných vzorků. Dalším předmětem měření bylo tedy vyhodnocení tvarové stálosti nanokompozitní pěny v porovnání s čistě polymerní pěnou, jež není obohacena o nanočástice. Výsledkem měření je skutečnost, že nanokompozitní pěny vykazují větší tvarovou stálost během procesu pěnění, než je tomu u polymerních pěn. Pro optimalizaci tohoto procesu by bylo nutné stanovení vhodné doby pěnění, což již nebylo předmětem této práce. K charakterizaci připravených nanokompozitních a polymerních pěn dále posloužilo stanovení rozměrové stability při zvýšené teplotě. Vzorky připravených pěn si udržují dobrou rozměrovou stabilitu až do dosažení teploty skelného přechodu. Vzájemné porovnání použitých materiálů vede k závěru, že nanokompozitní pěny vykazují větší rozměrovou stabilitu, neboť při každé sérii měření při třech různých teplotách docházelo k větší procentuální změně u čistě polymerních pěn. Stejný výsledek byl pozorován též při stanovení změny hustoty.

K vyhodnocení distribuce velikostí buněk byl použit program ImageJ. Sestrojená distribuční křivka nanokompozitní pěny a polymerní pěny ukázala, že distribuce je u pěny čistého PMMA ve větším rozsahu velikostí, než je tomu v případě nanokompozitní pěny. Velikost buněk se pohybuje v rozmezí od 10 μm po 90 μm . U nanokompozitní pěny to je převážně v rozsahu do 10 μm . Průměrná velikost buněk u PMMA pěny byla stanovena na $46,63 \pm 19,30 \mu\text{m}$, u nanokompozitní pěny na $4,18 \pm 4,01 \mu\text{m}$. Je zaznamenán tedy velmi výrazný rozdíl. Díky nanočásticím tak lze docílit takové porézní struktury, která bude tvořena velkým množstvím malých buněk. Vzorek laminátu potvrzuje možnost vytvoření řízené heterogenní struktury buněk napříč porézním materiálem. Pořízené SEM snímky ukazují, že tohoto výsledku lze dosáhnout právě díky nanočásticím, jež obsahuje nanokompozitní materiál. Kompozitní část laminátu obsahuje podstatně menší buňky, než je tomu v části čistě polymerní s velkými póry.

Získané výsledky mohou posloužit jako tzv. proof of concept pro výrobu pokročilých gradientních pěn s vylepšenými vlastnostmi, např. s ICPP matricí.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Kompozity* [online]. 2016 [cit. 2019-01-25]. Dostupné z: <https://kompozity.webnode.cz>
- [2] POLÁČEK, Petr. *Kompozitní materiály a jejich technologie [elearningové texty]*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2018.
- [3] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [4] MAI, Yiu-Wing a Zhong-Zhen YU. *Polymer nanocomposites*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. ISBN 978-185-5739-697.
- [5] LEPCIO, Petr, Frantisek ONDREAS, Klara ZARYBNICKA, Marek ZBONCAK, Ondrej CAHA a Josef JANCAR. Bulk polymer nanocomposites with preparation protocol governed nanostructure: the origin and properties of aggregates and polymer bound clusters. *Soft Matter*[online]. 2018, **14**(11), 2094-2103 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1039/C8SM00150B. ISSN 1744-683X. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8SM00150B>
- [6] ARAM, Elham a Shahram MEHDIPOUR-ATAEI. A review on the micro- and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* [online]. Taylor & Francis, 2016, **65**(7), 358-375 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1080/00914037.2015.1129948. ISSN 0091-4037. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=f6f0c33a-c93d-4516-af31-d952982da422%40sessionmgr101>
- [7] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [8] REDENBACH, Claudia. Modelling foam structures using random tessellations. *Stereology and Image Analysis* [online]. Bologna, Italy, 2009 [cit. 2019-01-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Claudia_Redebach/publication/228950708_Modelling_foam_structures_using_random_tessellations/links/02e7e52d98e6d8f26b000000.pdf
- [9] MOHEBBI, A, F MIGHRI, A AJJI a D RODRIGUE. Current Issues and Challenges in Polypropylene Foaming: A Review. *Cellular Polymers*[online]. ISMITHERS-IRAPRA TECHNOLOGY, 2015, **34**(6), 299-337 [cit. 2019-01-30]. DOI: 10.1177/026248931503400602. ISSN 0262-4893. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=583abce9-833b-4ec0-a5eb-efb8c2e045bc%40pdc-v-sessmgr01>
- [10] GONG, L., S. KYRIAKIDES a W.-Y. JANG. Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures* [online]. 2005, **42**(5-6), 1355-1379 [cit. 2019-01-27]. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.07.023. ISSN 00207683. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020768304004305>
- [11] MILLS, N. J. *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*. Boston: Butterworth Heinemann, 2007. ISBN 978-0-7506-8069-1.
- [12] CHEN, Limeng, Deniz RENDE, Linda S. SCHADLER a Rahmi OZISIK. Polymer nanocomposite foams. *Journal of Materials Chemistry A*[online]. 2013, **1**(12), 3837-3850 [cit. 2019-01-30]. DOI: 10.1039/c2ta00086e. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ta00086e>

- [13] GOSSELIN, Ryan a Denis RODRIGUE. Cell morphology analysis of high density polymer foams. *Polymer Testing* [online]. 2005, **24**(8), 1027-1035 [cit. 2019-01-28]. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2005.07.005. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294180500108X>
- [14] PIYAMANOCHA, Pongprapat, Tomáš SEDLACEK, Petr SAHA a Petr FILIP. Charakterizace reologického chování směsí HMW-PP/HMS-PP pro přípravu plastových pěn. *Chemické Listy* [online]. Czech Society of Chemical Engineering, 2014, **108**(1), s44-s49 [cit. 2019-01-28]. ISSN 00092770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_s1_s44-s49.pdf
- [15] GUO, Huimin, Andrei NICOLAE a Vipin KUMAR. Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part II: Low-temperature solid-state process space using CO₂ and the resulting morphologies. *Polymer* [online]. Elsevier, 2015, **70**, 231-241 [cit. 2019-02-03]. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.06.031. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386115300501>
- [16] MITTAL, Vikas. *Polymer nanocomposite foams*. Boca Raton, [Florida]: Taylor & Francis, 2014. ISBN 978-1-4665-5812-0.
- [17] REGLERO RUIZ, José antonio, Michel VINCENT, Jean-françois AGASSANT, Tarik SADIK, Caroline PILLON a Christian CARROT. Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2015, **55**(9), 2018-2029 [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1002/pen.24044. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.24044>
- [18] SCHEIRS, John a Duane PRIDDY. *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*. Hoboken, NJ: J. Wiley, c2003. ISBN 04-714-9752-5.
- [19] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [20] JONES, Robert M. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Philadelphia, PA: Taylor & Francis, c1999. ISBN 15-603-2712-X.
- [21] MLEZIVA, Josef. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [22] Poly(methyl methacrylate). In: *Sigma-Aldrich* [online]. Darmstadt, Germany, 2019 [cit. 2019-01-26]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polymethylmethacrylate12345901114711?lang=en&ion=CZ>
- [23] Pyknometr dle Gay-Lussaca, SIMAX. In: *Verkon: společnost pro Vaši laboratoř* [online]. c2009-2019 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/pyknometr-dle-gay-lussaca-simax/>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PMMA	polymethylmethakrylát
THF	tetrahydrofuran
CBA	chemické nadouvadlo
PBA	fyzikální nadouvadlo
γ	mezifázové povrchové napětí
T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
ΔH	entalpie
M_n	molekulová hmotnost
M_w/M_n	polydisperzita
ρ	hustota
CLSM	konfokální laserový skenovací mikroskop
SEM	skenovací elektronový mikroskop

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: SEM snímek 1 připraveného laminátu (500 μm)

Příloha 2: SEM snímek 1 připraveného laminátu (300 μm)

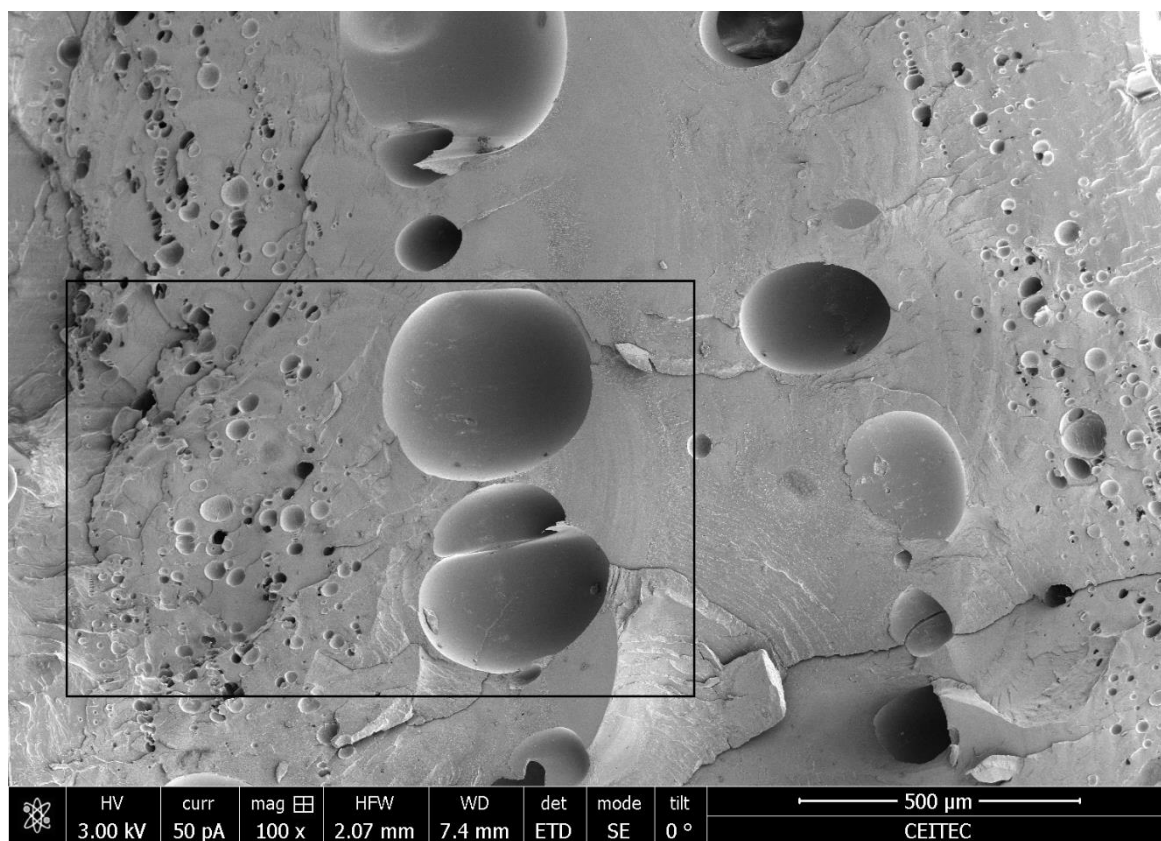
Příloha 3: SEM snímek 1 připraveného laminátu (50 μm)

Příloha 4: SEM snímek 2 připraveného laminátu (300 μm)

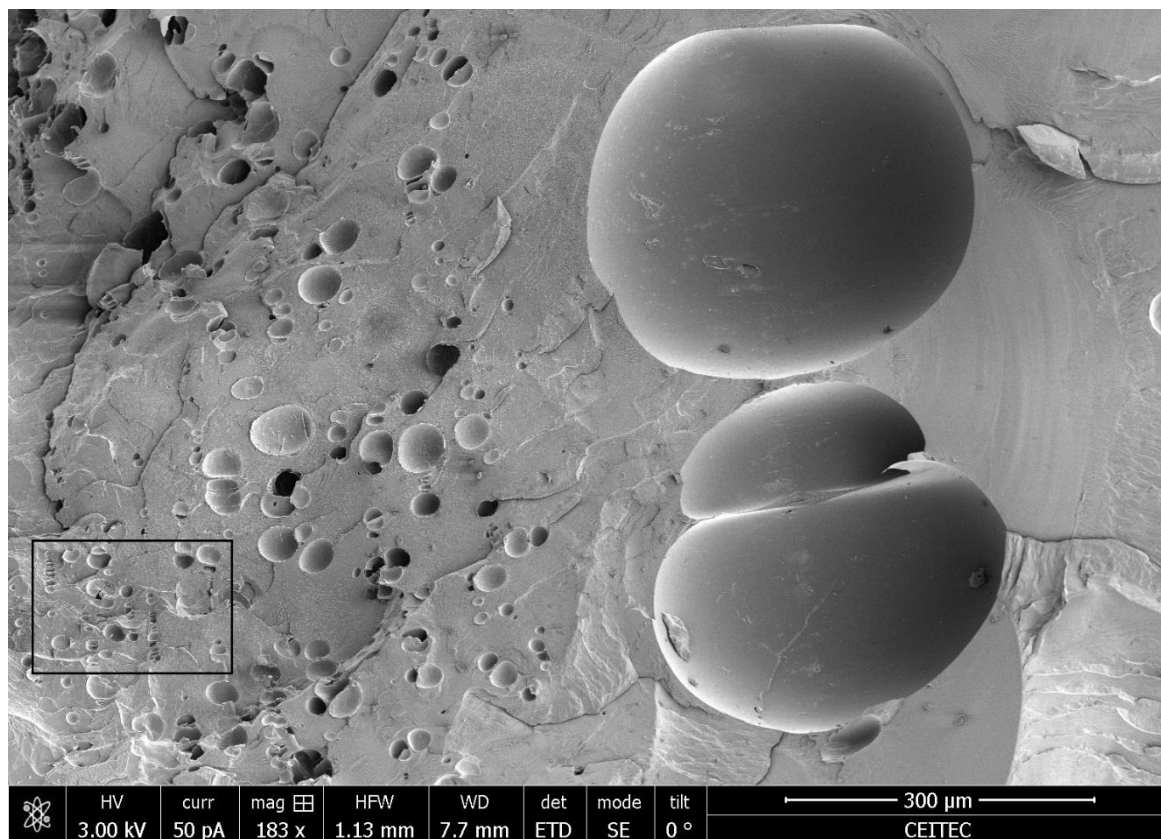
Příloha 5: SEM snímek 2 připraveného laminátu (50 μm)

Příloha 6: SEM snímek 2 připraveného laminátu (10 μm)

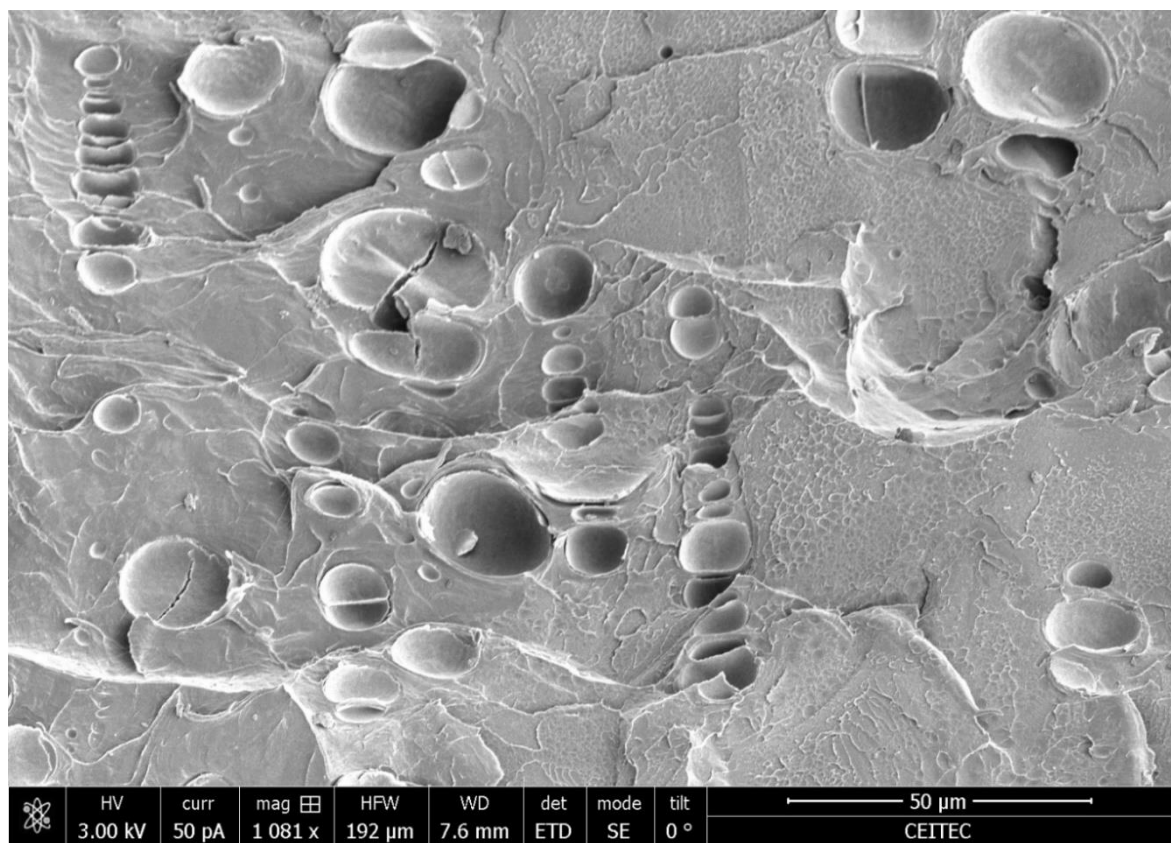
9 PŘÍLOHY



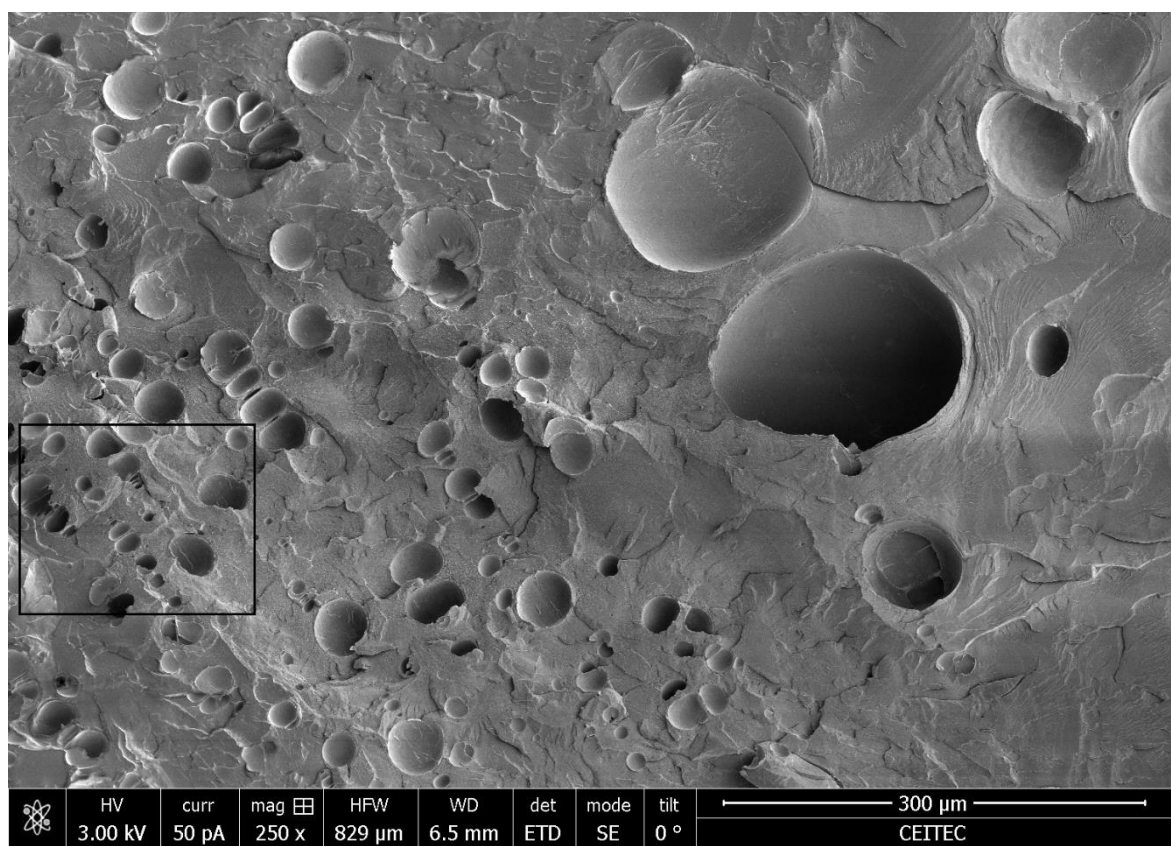
Příloha 1: SEM snímek 1 připraveného laminátu (500 μm)



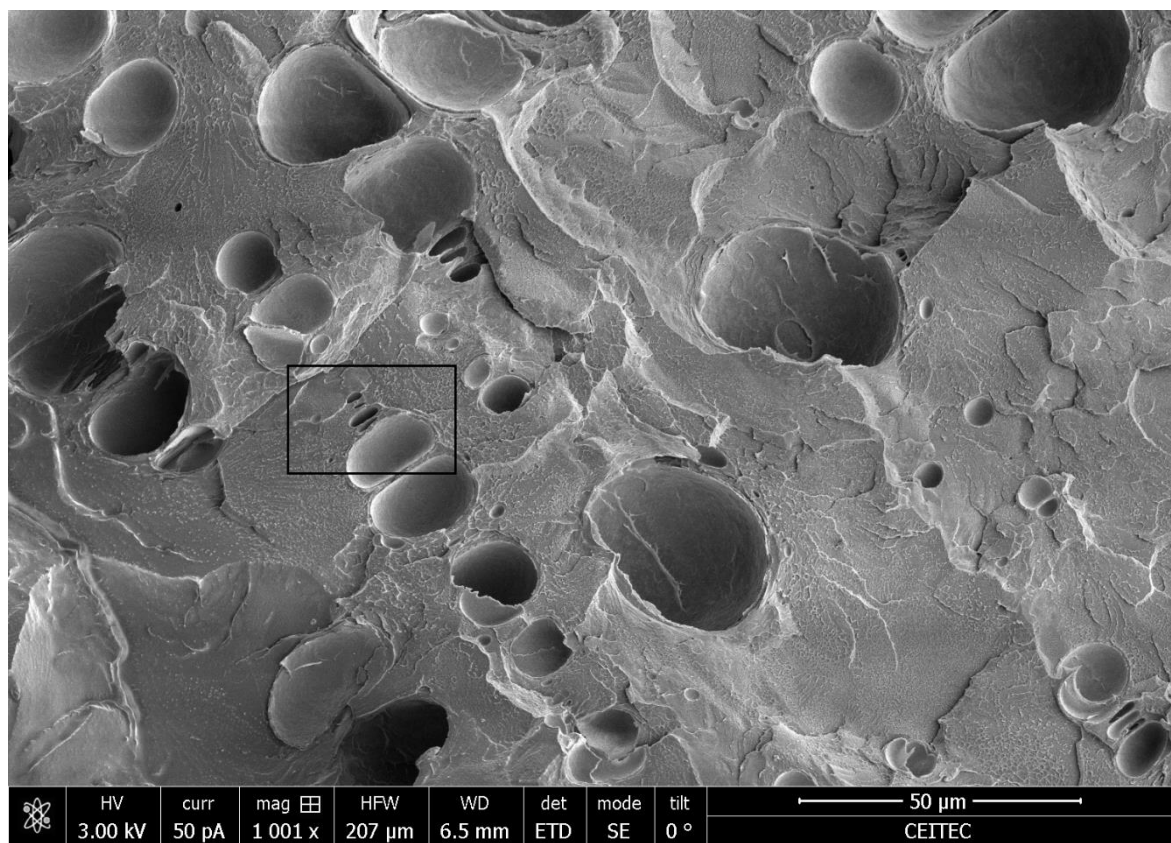
Příloha 2: SEM snímek 1 připraveného laminátu (300 μm)



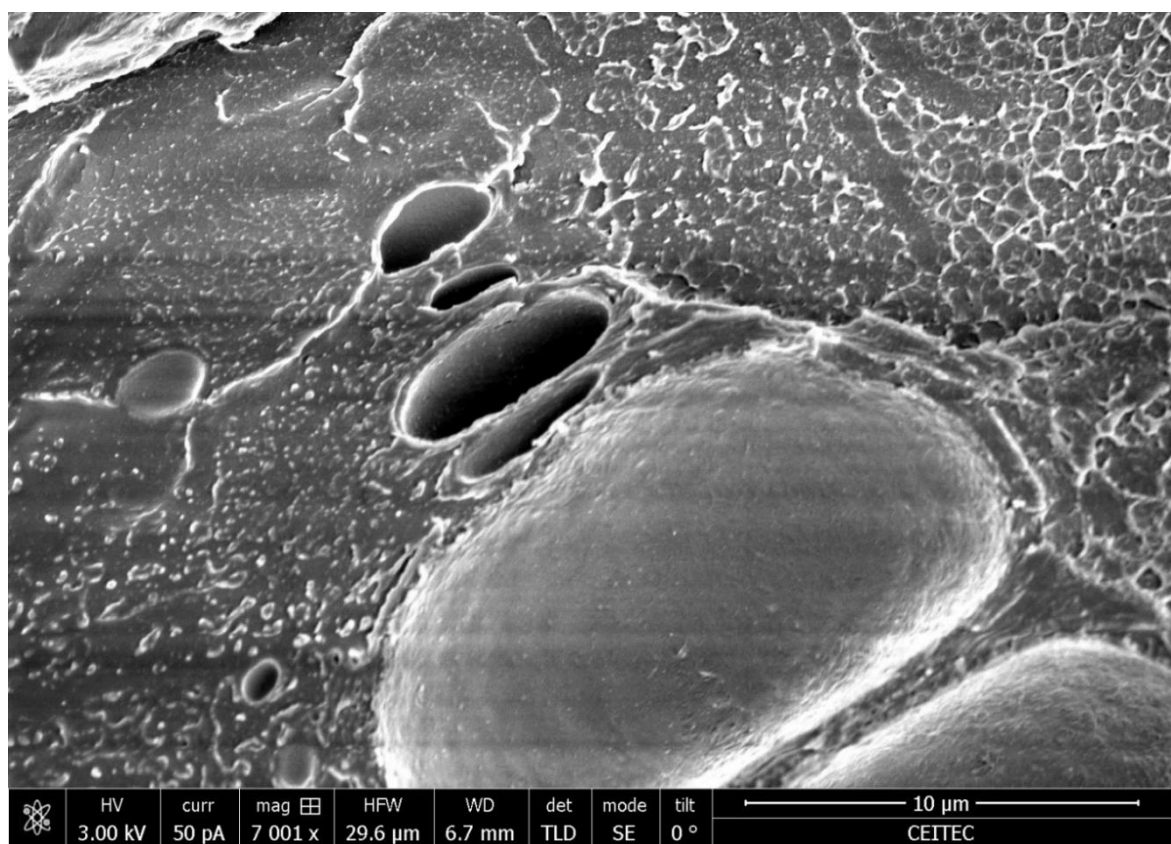
Příloha 3: SEM snímek 1 připraveného laminátu (50 μm)



Příloha 4: SEM snímek 2 připraveného laminátu (300 μm)



Příloha 5: SEM snímek 2 připraveného laminátu (50 μm)



Příloha 6: SEM snímek 2 připraveného laminátu (10 μm)